

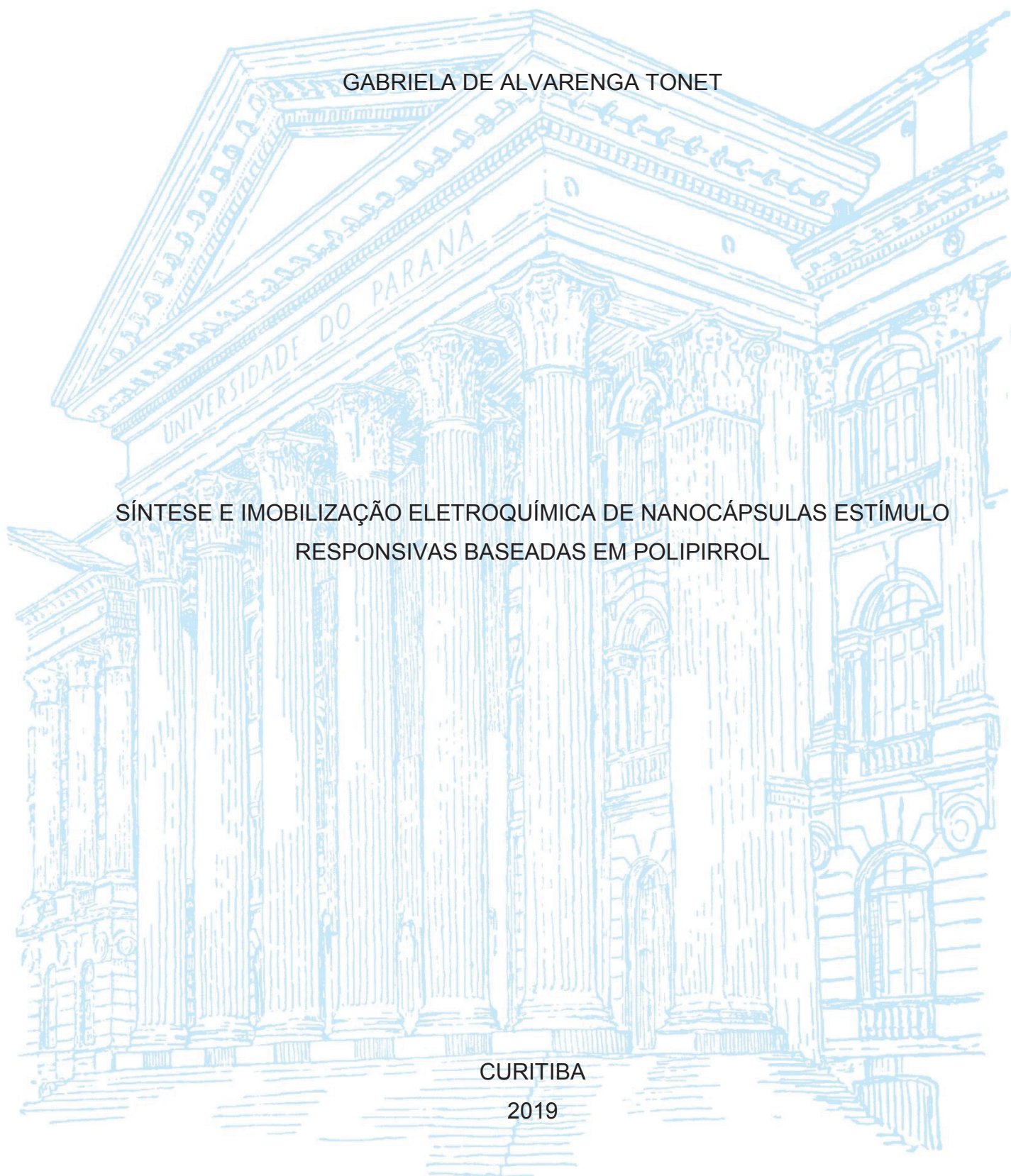
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

GABRIELA DE ALVARENGA TONET

SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOCÁPSULAS ESTÍMULO  
RESPONSIVAS BASEADAS EM POLIPIRRROL

CURITIBA

2019



GABRIELA DE ALVARENGA TONET

SÍNTESE E IMOBILIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOCÁPSULAS  
ESTÍMULO RESPONSIVAS BASEADAS EM POLIPIRROL

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcio Vidotti

Coorientadora Profª Drª Izabel C. Riegel Vidotti

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

T664s

Tonet, Gabriela de Alvarenga

Síntese e imobilização eletroquímica de nanocápsulas estímulo  
responsivas baseadas em polipirrol [recurso eletrônico] / Gabriela de  
Alvarenga Tonet. – Curitiba, 2019.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,  
Programa de Pós-Graduação em Química, 2019.

Orientador: Marcio Eduardo Vidotti Miyata – Coorientador: Izabel  
Cristina Riegel Vidotti Miyata.

1. Eletroquímica. 2. Materiais inteligentes. 3. Linhaça. 4. Corrosão. 5.  
Polimerização. 6 Polipirrol. I. Universidade Federal do Paraná. II. Miyata,  
Marcio Eduardo Vidotti. III. Miyata, Izabel Cristina Riegel Vidotti. IV. Título.

CDD: 541.37

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
SETOR SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO QUÍMICA -  
40001016026P2

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em QUÍMICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **GABRIELA DE ALVARENGA TONET** intitulada: **Síntese e imobilização eletroquímica de nanocápsulas estímulo responsivas baseadas em polipirrol**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 26 de Fevereiro de 2019.



MARCIO EDUARDO VIDOTTI MIYATA  
Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



SUSANA INES CORDOBA DE TORRESI  
Avaliador Externo (USP)



ELISA SOUZA ORTH  
Avaliador Interno (UFPR)



Dedico este trabalho a todos aqueles que, assim como eu, amam descobrir coisas novas. Dedico também àqueles que, de alguma forma, me ensinaram coisas novas e contribuíram para a construção do saber dentro de mim. O conhecimento é nosso bem mais precioso e espero que o meu continue crescendo sempre.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço em primeiro lugar a todas as pessoas, reais e fictícias, que despertaram em mim o amor pela ciência, pois sem elas eu provavelmente não teria chegado até aqui. Agradeço especialmente a minha mãe, Jociane, por tudo que ela faz e sempre fez por mim, mas principalmente pelo apoio incondicional e por me incentivar a fazer aquilo que gosto desde sempre. E também por me ensinar a amar café, o que é algo imprescindível. Agradeço ao meu marido, Jader, pelo amor, carinho e pela paciência e apoio durante todos os quase 8 anos em que estamos juntos. Obrigada por me dar a certeza de que sempre vai ficar tudo bem.

Agradeço imensamente ao professor Marcio por me “resgatar da engenharia”, como ele gosta de contar. Obrigada por me oferecer a oportunidade de encontrar aquilo que eu realmente gosto de fazer, e por todo o apoio, desde os anos da iniciação científica até hoje. Agradeço a professora Izabel por ser um exemplo de pessoa e pesquisadora, e por todo o conhecimento que ela agregou a esse trabalho, principalmente no começo, quando eu ainda estava completamente perdida. À professora Elisa Orth e ao professor Leandro Piovan, agradeço pelas valiosas contribuições no meu exame de qualificação.

Agradeço à UFPR pela infraestrutura para o desenvolvimento do mestrado. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. Agradeço também ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFPR, em especial ao Deonir que teve a paciência de procurar cápsulas tantas e tantas vezes até finalmente encontrá-las.

Agradeço a todos os colegas do laboratório que tornaram meus dias mais alegres e divertidos. Um agradecimento especial à Adriana, pela amizade fácil e sincera que surgiu assim que nos sentamos uma do lado da outra no laboratório. Obrigada pela linda parede de memes que fizemos juntas. Outro agradecimento especial à Bruna, que além de amiga é o pequeno gênio que me lembrou da existência do SDBS. À Joana, por acompanhar todas as etapas do trabalho e compartilhar a angústia de cada síntese que dava errado. E por comemorar comigo todas as que deram certo. Um agradecimento grande ao Bruno, por todas as dicas durante a etapa de síntese das cápsulas, pelo empréstimo do microscópio ótico, do Tween 80 e pelas amostras para as análises de EIS.

Agradeço a todos os meus amigos, próximos ou distantes, por estarem sempre me apoiando, e tornando a minha vida mais leve e divertida. Agradeço à Mari por me aguentar desde os 13 anos e por sempre a minha melhor amiga e agora ser ainda minha madrinha de casamento. Apesar da distância a nossa amizade é uma das coisas mais especiais da minha vida. Agradeço à Ju, Caio, Dani e Luan pelos melhores roles, sempre. Vocês são os melhores! Agradeço a todos os amigos do Tivoli, que se tornaram a minha família Sueca. Obrigada por serem lindos, mesmo que a gente não se veja sempre. Agradeço aos amigos da dança, Martha, João M., Lê e João F. por tantos encontros divertidos e pela parceria sempre. Agradeço especialmente a Martha pela descoberta do Miosan.

Agradeço também ao Kung Fu e ao professor Jorge, por me proporcionar mais do que uma atividade física: uma nova maneira de enxergar a vida. Obrigada por todos os ensinamentos, oportunidades e confiança. Obrigada também à Keitty tanto por ser uma inspiração no Kung Fu, quanto pelos inúmeros livros emprestados que me permitiam escapar para tantos mundos maravilhosos. Um dia minha estante vai ser maior que a sua!

Agradeço à todas as coisas boas que aconteceram na minha vida nesses dois anos de mestrado, especialmente pela oportunidade que tive de conhecer o Japão. Espero continuar aprendendo cada vez mais esse idioma e essa cultura maravilhosos. Agradeço à Kubomi sensei, à Mariana sensei e à Nair sensei pela paciência e dedicação e por tantos ensinamentos maravilhosos.

Agradeço finalmente a todos aqueles que, de uma maneira ou de outra me ajudaram a chegar até aqui hoje direta ou indiretamente. Não conseguimos fazer nada sozinhos e toda a ajuda que recebemos é o que nos permite crescer a cada dia que passa.

“It's the questions we can't answer that teach us the most. They teach us how to think. If you give a man an answer, all he gains is a little fact. But give him a question and he'll look for his own answers.”

**PATRICK ROTHFUSS, THE WISE MAN'S FEAR, 2011**



## RESUMO

Materiais inteligentes são muito promissores atualmente em praticamente todas as áreas da ciência de materiais, uma vez que suas propriedades podem aumentar a durabilidade e atuar na prevenção de falhas em diversos tipos de materiais. O conceito de material inteligente está intrinsecamente ligados ao conceito de multifuncionalidade e, através da combinação de propriedades de diversas substâncias, é possível construir materiais sensíveis a mudanças no ambiente em que estão inseridos e capazes de responder a essas mudanças automaticamente. Neste trabalho, foi estudada a combinação entre polímeros condutores, os quais apresentam um comportamento estímulo responsivo, e óleos secantes, os quais são capazes de formar um filme em contato com oxigênio, comportamento considerado como auto regenerativo. Tal combinação foi feita através da formação de nanocápsulas compostas por uma parede de polipirrol (polímero condutor) e núcleo de óleo de linhaça (óleo secante). A metodologia de síntese utilizada foi a de *soft template*, utilizando-se o próprio óleo como molde para formação da parede da cápsula, uma rota simples, reproduzível e escalável para formação das cápsulas. Para isso, inicialmente estudou-se a formação de uma emulsão de óleo de linhaça em água, utilizando-se radiação ultrassônica e diferentes surfactantes. A emulsão foi então utilizada para síntese das cápsulas, formadas a partir da polimerização interfacial do monômero pirrol pela adição de um agente oxidante à emulsão contendo o monômero na fase óleo. Visando uma aplicação das cápsulas em um sistema inteligente de proteção à corrosão, foram também sintetizadas cápsulas contendo benzotriazol, um anticorrosivo, em seu núcleo. As cápsulas foram caracterizadas por FTIR e microscopia eletrônica de transmissão. Para estudar as propriedades eletroquímicas e estímulo responsivas das cápsulas, as mesmas foram ancoradas em um eletrodo ITO através da eletrodeposição cronoamperométrica de um filme de polipirrol na presença das cápsulas. Esses eletrodos foram então caracterizados por voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura e submetidos à experimentos de liberação controlada por aplicação de potencial. As cápsulas mostraram um comportamento de liberação estímulo responsivo, com liberação de ativo (benzotriazol) apenas perante aplicação de potencial positivo (+0,3V) e consequente oxidação da parede de polipirrol. Testes de aplicação direta da cápsula em um substrato metálico submetido à ambiente corrosivo foram feitos para avaliar a potencialidade das mesmas em uma aplicação direta. Medidas de EIS mostraram que, no eletrodo contendo cápsulas houve um aumento de 303% na resistência à polarização ao longo de sete dias. As cápsulas sintetizadas nesse trabalho apresentam portanto liberação estímulo-responsiva e, com isso, potencial para aplicação em sistemas inteligentes de prevenção e proteção contra corrosão.

**Palavras-chave:** Materiais inteligentes, polipirrol, óleo de linhaça, benzotriazol, corrosão, *soft template*, polimerização interfacial, imobilização eletroquímica, liberação controlada.

## ABSTRACT

Intelligent materials are incredibly promising nowadays in all areas of materials science, since their properties can increase durability and prevent failures in several types of materials. The concept of an intelligent material is intrinsically linked to the concept of multifunctionality and, by combining the properties of two or more substances, it is possible to form materials which are sensitive to changes in the environment in which they are inserted and able to respond to these changes automatically. In this work, the combination of conductive polymers, which have a stimuli-responsive behavior, and drying oils, which are able to form a film in contact with oxygen, and therefore considered as self-healing materials, was studied. This was made through the formation of nanocapsules composed of a polypyrrole shell (conductive polymer) and linseed oil core (drying oil). The soft template route was used for forming the capsule shell, using the oil itself as a template for forming the capsule shell: a simple, reproducible and scalable route for capsule formation. In order to do so, initially the formation of a linseed oil emulsion in water was performed, using ultrasonic radiation and different surfactants. The emulsion was then used to synthesize the capsules, formed through the interfacial polymerization of the pyrrole monomer by the addition of an oxidizing agent to the emulsion containing the monomer in the oil phase. Aiming to use these capsules in an intelligent corrosion protection system, capsules containing benzotriazole, an anticorrosive agent, were also synthesized. The capsules were characterized by FTIR and transmission electron microscopy. To study the electrochemical properties and stimuli responsive behavior of the capsules, they were anchored onto an ITO electrode through the chronoamperometric electrodeposition of a polypyrrole film in the presence of the capsules. These electrodes were then characterized by cyclic voltammetry and scanning electron microscopy and also used in controlled release by potential application experiments. The capsules showed a stimuli responsive release curve, with release of active (benzotriazole) only upon application of positive potential (+ 0.3 V) and consequent oxidation of the polypyrrole shell. Tests of direct application of the capsule onto a metallic substrate which was then submitted to a corrosive environment were made, in order to evaluate the potentiality of the capsules in a direct application. EIS measurements showed that on the electrode containing capsules there was a 303% increase in polarization resistance over seven days. The capsules synthesized in this work therefore have a stimuli-responsive release behavior and also, potential for application in intelligent systems of prevention and protection against corrosion.

**Keywords:** Intelligent materials, polypyrrole, linseed oil, benzotriazole, corrosion, soft template, interfacial polymerization, electrochemical immobilization, controlled release.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA CÁPSULA PROPOSTA. PAREDE DE POLIPIRROL E NÚCLEO FORMADO POR ÓLEO DE LINHAÇA E POR BENZOTRIAZOL .....	25
FIGURA 2: ESTRUTURA BÁSICA DE UMA CÁPSULA, COMPOSTA POR PAREDE E NÚCLEO. O NÚCLEO PODE CONTER UMA OU MAIS SUBSTÂNCIAS, BEM COMO A PAREDE PODE SER FORMADA POR MAIS DE UM MATERIAL. ....	26
FIGURA 3: ESQUEMA DOS TIPOS DE LIBERAÇÃO POSSÍVEIS DO ATIVO PRESENTE NO NÚCLEO DE UMA CÁPSULA. ....	27
FIGURA 4: ESQUEMA DE UM SISTEMA DE AUTO REPARAÇÃO BASEADO EM CÁPSULAS. AO SOFRER UM DANO FÍSICO, A CÁPSULA LIBERA O AGENTE DE AUTO REPARAÇÃO NO MEIO, RESTAURANDO A SUPERFÍCIE.....	29
FIGURA 5: REAÇÕES E ESPÉCIES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE CORROSÃO DO FERRO. ....	31
FIGURA 6: CLASSIFICAÇÃO DOS TIPOS DE INIBIDORES DE CORROSÃO DE ACORDO COM SEUS MECANISMOS DE ATUAÇÃO.....	32
FIGURA 7: POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO PIRROL: A) OXIDAÇÃO DO MONÔMERO PIRROL E B) FORMAÇÃO DOS DÍMEROS E TRÍMEROS DO PIRROL ATRAVÉS DO ACOPLAMENTO ENTRE DOIS RADICAIS DE CÁTIONS.....	38
FIGURA 8: ESTRUTURA DO ÓLEO DE LINHAÇA COM AS QUANTIDADES APROXIMADAS DOS ÁCIDOS MAIS ABUNDANTES QUE COMPÕE SUA ESTRUTURA.....	39
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO OU 'SECAGEM' DO ÓLEO DE LINHAÇA. ....	40
FIGURA 10: FORMAS TAUTOMÉRICAS DO BENZOTRIAZOL E AS RESPECTIVAS DIREÇÕES PREFERENCIAIS DE INTERAÇÃO COM A SUPERFÍCIE METÁLICA (BTA).....	41
FIGURA 11: ESQUEMA DE SÍNTESE DE CÁPSULAS VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU. FORMA-SE UMA EMULSÃO COM O ÓLEO A SER ENCAPSULADO E EM SEGUIDA ADICIONA-SE O POLÍMERO	

FORMADOR DE PAREDE, QUE SE ACUMULA AO REDOR DA GOTÍCULA DE EMULSÃO. ....	42
FIGURA 12: ESQUEMA DE SÍNTESE DE CÁPSULAS VIA POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL. FORMA-SE UMA EMULSÃO COM O ÓLEO A SER ENCAPSULADO, CONTENDO UM DOS PRECURSORES; EM SEGUIDA ADICIONA-SE O OUTRO PRECURSOR NA FASE DISPERSA, OCASIONANDO A FORMAÇÃO DA PAREDE NA INTERFACE ÓLEO/ÁGUA.....	43
FIGURA 13: ESTRUTURA SIMPLIFICADA DE UM SURFACTANTE E CLASSIFICAÇÃO DOS SURFACTANTES DE ACORDO COM A CARGA DA PARTE HIDROFÍLICA. ....	44
FIGURA 14: ESTRUTURA QUÍMICA DO SPAN60.....	45
FIGURA 15: ESTRUTURA QUÍMICA DO TWEEN80. ....	46
FIGURA 16: ESTRUTURA QUÍMICA DO SDBS.....	46
FIGURA 17: PROCESSO DE CAVITAÇÃO ACÚSTICA DURANTE A PROPAGAÇÃO DE UMA ONDA UNTRASSÔNICA EM UM MEIO FÍSICO. NO DETALHE, SURGIMENTO CRESCIMENTO E IMPLOÇÃO DE UMA CAVIDADE ACÚSTICA, GERANDO TURBULÊNCIA NO LÍQUIDO.....	47
FIGURA 18: VIDRARIA COM ALÇAS UTILIZADA PARA OTIMIZAR A TURBULÊNCIA E DISSIPAR CALOR DURANTE A FORMAÇÃO DA EMULSÃO USANDO ULTRASSOM. ....	49
FIGURA 19: FLUXOGRAMA CONTENDO AS ETAPAS DE PREPARAÇÃO E ANÁLISE DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES. ....	51
FIGURA 20: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FIPOLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL PARA O SISTEMA ESTUDADO.....	52
FIGURA 21: ESQUERDA: SISTEMA DE FILTRAÇÃO UTILIZADO DESMONTADO. CENTRO: SISTEMA DE FILTRAÇÃO MONTADO. DIREITA: MEV DA MALHA DE AÇO, MEIO FILTRANTE UTILIZADO PARA REMOÇÃO DE POSSÍVEIS AGLOMERADOS DE CÁPSULAS. ....	53
FIGURA 22: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ELTRODO DE TRABALHO UTILIZADO PARA IMOBILIZAÇÃO DAS CÁPSULAS, BEM COMO DO PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO PELA DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE UM FILME DE PPy.....	55



FIGURA 23: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA MONTADA EM CUBETA DE QUARTZO NO INTERIOR DE ESPECTOFOTÔMETRO DE UV-VIS. ....	56
FIGURA 24: CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA NOS TESTES DE APLICAÇÃO DIRETA.....	58
FIGURA 25: EVOLUÇÃO DE TAMANHO DAS GOTÍCULAS DE EMULSÃO EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE 1 MINUTO DE ULTRASSOM, COM AMPLITUDE DE 60%. S/N=3. ....	60
FIGURA 26: EVOLUÇÃO DE TAMANHO DAS GOTÍCULAS DE EMULSÃO AO LONGO DO TEMPO. S/N=3. ....	61
FIGURA 27: DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO DE SPAN 60 COM A ADIÇÃO DE PA. A) EMULSÃO LOGO APÓS O 10º CICLO DE US. B) COMPLETA DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO APÓS A ADIÇÃO DE 5 ALÍQUOTAS DE 200µL DE PA. C) VISÃO MACROSCÓPICA DA EMULSÃO APÓS O 10º CICLO; D) SEPARAÇÃO DE FASES APÓS DESESTABILIZAÇÃO.....	64
FIGURA 28: RESULTADO DO ESTUDO DE ESTABILIDADE DAS EMULSÕES DE TWEEN 80, SDBS E DA MISTURA T80+SDBS FRENTE À ADIÇÃO DE PA .....	64
FIGURA 29: ALTERAÇÃO DE COR DA EMULSÃO OBSERVADA DURANTE A SÍNTESE DAS CÁPSULAS. A) EMULSÃO ORIGINAL. B) SÍNTESE FEITA COM TWEEN 80 – CP/T80; C) SÍNTESE FEITA COM SDBS – CP/SDBS E D) SÍNTESE FEITA COM A MISTURA TWEEN 80 E SDBS – CP/T80+SDBS. ....	66
FIGURA 30: DISPERSÕES DE CÁPSULAS APÓS FILTRAÇÃO E DILUIÇÃO EM PROPORÇÃO 1:25 mL. A) CP/SDBS B) CP/T80+SDBS E C) CP/T80. ....	67
FIGURA 31: À ESQUERDA OBSERVA-SE A MUDANÇA DE COLORAÇÃO DAS CÁPSULAS DE SDBS: A) SUSPENSÃO LOGO APÓS FILTRAÇÃO E DILUIÇÃO; B) SUSPENSÃO DE CÁPSULAS APÓS 5 DIAS. À DIREITA O ESPECTRO DE UV-VIS DAS DUAS DISPERSÕES DE CÁPSULAS.....	67

FIGURA 32: RESULTADO PRELIMINAR DE TAMANHO MÉDIO DAS CÁPSULAS FORMADAS OBTIDOS ATRAVÉS DE MEDIÇÃO EM MICROSCÓPIO ÓTICO.....	68
FIGURA 33: CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INTRAVERMELHO (FTIR) DAS TRÊS CÁPSULAS SINTETIZADAS: CPT/80+SDBS, CP/SDBS E CP/T80, BEM COMO DO ÓLEO DE LINHAÇA E POLIPIRROL PURO PARA COMPARAÇÃO.....	70
FIGURA 34: DESLOCAMENTO DA BANDA EM $1050\text{ cm}^{-1}$ PARA AS CÁPSULAS CP/SDBS. ....	71
FIGURA 35: IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS TRÊS CÁPSULAS OBTIDAS. A) CP/T80 B) CP/T80+SDBS; C) CP/SDBS.....	72
FIGURA 36: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS CÁPSULAS. A) CP/T80; B) CP/SDBS; C) CP/T80+SDBS. ....	73
FIGURA 37: TAMANHOS DAS CÁPSULAS CP/SDBS OBTIDAS A PARTIR DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO; .....	74
FIGURA 38: CRONOAMPEROMETRIA DE IMOBILIZAÇÃO DAS CÁPSULAS EM ELETRODOS PARA AS CÁPSULAS CP/T80, CP/T80+SDBS E CP/SDBS RESPECTIVAMENTE. ( ) FILME DE PPY NA AUSÊNCIA DE CÁPSULAS E ( ) FILME DE POLIPIRROL NA PRESENÇA DE CÁPSULAS, COM VALORES DOS PONTOS DE INFLEXÃO INDICADOS. ....	75
FIGURA 39: VOLTAMETRIAS CÍCLICAS PARA AS TRÊS CÁPSULAS SINTETIZADAS NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE 5MV/S, 10MV/S, 20MV/S E 50MV/S, CONFORME INDICADO. (—) FILME DE PPY NA AUSÊNCIA DE CÁPSULAS E (—) FILME DE PPY NA PRESENÇA DE CÁPSULAS. A COLUNA DA ESQUERDA APRESENTA OS RESULTADOS PARA A CPT80, A COLUNA DO MEIO PARA A CPT80SDBS E A DA DIREITA PARA A CPSDBS. ...	77
FIGURA 40: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS ELETRODOS ESTUDADOS. A) PPY B) PPY APÓS VC C) PPY-CP/T80 D) PPY-CP/T80 APÓS VC; E) PPY-CP/T80+SDBS F) PPY-CP/T80+SDBS APÓS VC; G) PPY-CP/SDBS H) PPY-CP/SDBS APÓS VC. ....	79

FIGURA 41: COMPARAÇÃO ENTRE AS VOLTAMETRIAS CICLICAS DOS FILMES FORMADOS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE SDBS PARA AS CÁPSULAS CP/SDBS. ....	80
FIGURA 42: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS ELETRODOS ESTUDADOS. A) PPY-SDBS B) PPY-SDBS APÓS VC C) PPY-SDBS-CP/T80 D) PPY-SDBS-CP/T80 APÓS VC; E) PPY-SDBS-CP/T80+SDBS F) PPY-SDBS-CP/T80+SDBS APÓS VC; G) PPY-SDBS-CP/SDBS H) PPY-SDBS-CP/SDBS APÓS VC...	81
FIGURA 43: CÁPSULAS CP/SDBS IMOBILIZADAS EM FILME DE PPY-SDBS. ....	82
FIGURA 44: IMAGEM DE MEV COM AS POSIÇÕES DAS ANÁLISES DE EDS REALIZADAS.....	83
FIGURA 45: ESPECTROS DE EDS OBTIDO SOBRE UMA CÁPSULA, À ESQUERDA; E EM REGIÃO QUE NÃO CONTÉM CÁPSULAS, À DIREITA. ....	84
FIGURA 46: IMAGENS DE MEV DA CP/BTA5 EM AUMENTOS DE A) 10.000X E B) 25.000X.....	85
FIGURA 47: IMAGENS DE MET DAS CÁPSULAS: A) CP/BTA5 E B) CP/BTA10, COM SEUS DIAMETROS INDICADOS NAS IMAGENS. ....	85
FIGURA 48: RESULTADOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DO BENZOTRIAZOL PARA AS CÁPSULAS A) CP/BTA5 E B) CP/BTA10 PARA OS TRÊS CASOS ESTUDADOS: OCP, ONDE NÃO HÁ APLICAÇÃO DE POTENCIAL; RED, NO QUAL SE APLICA POTENCIAL NEGATIVO DE -0,5 V; OXI, NO QUAL SE APLICA POTENCIAL POSITIVO DE +0,3 V.....	87
FIGURA 49: MECANISMO SUGERIDO DE LIBERAÇÃO DO ANTICORROSIVO BENZOTRIAZOL (BTA) A PARTIR DA MUDANÇA CONFORMACIONAL ASSOCIADA À MUDANÇA DE ESTADO DE OXIDAÇÃO DO POLIPIRROL. ....	87
FIGURA 50: COMPARAÇÃO ENTRE AS LIBERAÇÕES DAS CÁPSULAS CP/BTA5 E CP/BTA10. À ESQUERDA SÃO APRESENTADOS OS ESPECTROS DE LIBERAÇÃO AO LONGO DO TEMPO. À DIREITA SÃO APRESENTADOS OS VALORES MÁXIMOS DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS.....	88

FIGURA 51: RESULTADOS DE LIGA-DESLIGA PARA LIBERAÇÃO DE BTA DA CÁPSULA CP/BTA5. ....	89
FIGURA 52: RESULTADOS DE LIGA-DESLIGA PARA LIBERAÇÃO DE BTA DA CÁPSULA CPBTA10. ....	90
FIGURA 53: COMPARAÇÃO ENTRE AS LIBERAÇÕES LIGA-DESLIGA PARA AS CÁPSULAS CP/BTA5 E CP/BTA10.....	90
FIGURA 54: IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS APÓS TESTES DE LIBERAÇÃO DO BTA. AS FLECHAS INDICAM POSSÍVEIS LOCAIS DE DESCOLAMENTO DE CÁPSULAS DO ELETRODO. ....	92
FIGURA 55: IMAGEM DA SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA ANTES E DEPOSI DE SETE DIAS DE IMERSÃO EM NaCl 0,6 mol L <sup>-1</sup> . A/B) AÇO AISI 1020; C/D) FILME DE PPy; E/F) FILME DE PPy- CP/BTA10. ....	93
FIGURA 56: REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA, COM AS RESPECTIVAS REPRESENTAÇÕES BIDIMENSIONAIS DE BODE E NYQUIST. ....	96
FIGURA 57: GRAFICO DE NYQUIST CARACTERÍSTICO DE UM METAL EM SOLUÇÃO.....	97
FIGURA 58: GRÁFICO DE BODE CARACTERÍSTICO DE UM METAL EM SOLUÇÃO.....	97
FIGURA 59: GRÁFICO DE NYQUIST E BODE PARA O METAL NÃO RECOBERTO. .....	99
FIGURA 60: GRÁFICO DE BODE PARA A AMOSTRA BRANCO (ELETRODO DE AÇO AISI1020 SEM CRECOBRIMENTO) E OS RESPECTIVOS VALORES DE R <sub>p</sub> OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DO GRÁFICO. .....	100
FIGURA 61: GRÁFICO DE BODE PARA A AMOSTRA PPy (ELETRODO DE AÇO AISI1020 RECOBERTO POR CAMADA DE POLIPIRROL) E OS RESPECTIVOS VALORES DE R <sub>p</sub> OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DO GRÁFICO. ....	100
FIGURA 62: GRÁFICO DE BODE PARA A AMOSTRA PPy+CP/BTA10 (ELETRODO DE AÇO AISI1020 RECOBERTO POR CAMADA DE POLIPIRROL E CÁPSULAS CP/BTA10) E OS RESPECTIVOS VALORES DE R <sub>p</sub> OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DO GRÁFICO.....	100



FIGURA 63: MECANISMO PROPOSTO DE AÇÃO DAS CÁPSULAS. A) FILME COM POROS E CAMINHOS PREFERENCIAIS ONDE SE INICIA O PROCESSO CORROSIVO. B) LIBERAÇÃO DO BTA E SUBSEQUENTE ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE METÁLICA, FORMANDO UM FILME PROTETOR. ....	101
FIGURA 64: AÇÃO DAS CÁPSULAS PROPOSTAS EM SUBSTRATO METÁLICO. A) AO INICIAR-SE O PORCESSO CORROSIVO PROMOVE-SE A OXIDAÇÃO DA CÁPSULA. B) A CÁPSULA OXIDADA LIBERA O BTA, QUE SE DEPOSITA NO SUBSTRATO METÁLICO INTERROMPENDO O PROCESSO CORROSIVO. ....	102
FIGURA 65: CIRCUITOS EQUIVALENTES UTILIZADOS PARA AJUSTE DE DADOS DE IMPEDÂNCIA PARA: A) ELETRODO EM SOLUÇÃO; B) ELETRODO REVESTIDO POR FILME POLIMÉRICO. ....	103
FIGURA 66: GRÁFICOS TEÓRICOS DE A) NYQUIST E B/C) BODE PARA UM METAL COM REVESTIMENTO POLIMÉRICO. ....	104
FIGURA 67: GRAFICO DE NYQUIST PARA A ELETRODO REVESTIDO COM FILME E PPy E B) ELETRODO REVESTIDO COM FILME DE PP+CP/BTA10, COM SEUS RESPECTIVOS AJUSTES FEITOS A PARTIR DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTADO NA FIGURA 65 B. ....	105
FIGURA 68: DOIS POSSÍVEIS MODOS DE ATUAÇÃO DA CÁPSULA ESTÍMULO RESPONSIVA QUANDO INSERIDA EM UM AMBIENTE CORROSIVO. DE CIMA PARA BAIXO: EXPANSÃO DA PAREDE MEDIANTE MUDANÇA DE ESTADO DE OXIDAÇÃO DO PPy, COM CONSEQUENTE LIBERAÇÃO DO BTA; E RUPTURA POR DANO MECÂNICO.....	107

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1: ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS POLÍMEROS CONDUTORES .....	35
TABELA 2: SURFACTANTES UTILIZADOS NO PREPARO DA EMULSÃO, SEUS VALORES DE HLB E SUAS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES EM mmol L <sup>-1</sup> , E EM PORCENTAGEM MÁSSICA OU PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA. ....	48
TABELA 3: MISTURA DE SURFACTANTES UTILIZADA NO ESTUDO DE ESTABILIDADE DA EMULSÃO. ....	50
TABELA 4: VIBRAÇÕES DE FTIR CARACTERÍSTICAS DO POLIPIRROL E ÓLEO DE LINHAÇA. ....	69
TABELA 5: VALORES DE R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>-2</sup> ) OBTIDOS A PARTIR DO GRÁFICO DE BODE. ....	99

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

AAR	- Agente de auto reparação
AO	- Agente oxidante
BTA	- Benzotriazol
CP/SDBS	- Cápsulas sintetizadas com surfactante SDBS ( <i>sodium dodecilbenzene sulfonate</i> )
CP/T80	- Cápsulas sintetizadas com surfactante Tween 80.
CP/T80+SDBS	- Cápsulas sintetizadas com mistura dos surfactantes Tween 80 e SDBS.
FTIR	- Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier ( <i>Fourier transform infrared spectroscopy</i> )
HLB	- Balanço hidrofílico lipofílico ( <i>hydrophilic lipophilic balance</i> )
EIS	- Espectroscopia de impedância eletroquímica ( <i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i> )
ITO	- Eletrodo de óxido de índio-estanho ( <i>indium tin oxide</i> )
MBT	- Mercaptobenzotiazol
MO	- Microscopia ótica
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
MET	- Microscopia eletrônica de transmissão
PA	- Persulfato de amônio
PPy	- Polipirrol
PPy-CP	- Filmes depositados em eletrodo contendo polipirrol e cápsulas
PPy-CP/T80	- Filmes de PPy depositados na presença de cápsulas CP/T80
PPy/CPT80+SDBS	- Filmes de PPy depositados na presença de cápsulas CP/T80+SDBS
PPy-CP/SDBS	- Filmes de PPy depositados na presença de cápsulas CP/SDBS
PPy-CP/BTA5	- Filmes de PPy depositados na presença de cápsulas CP/BTA5
PPy-CP/BTA10	- Filmes de PPy depositados na presença de cápsulas CP/BTA10
T80	- Tween 80
SAR	- Sistema de auto reparação
SDBS	- Dodecilbenzenosulfonato de sódio ( <i>sodium dodecilbenzene sulfonate</i> )
VC	- Voltametria cíclica.
US	- Ultrassom

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>22</b>
1.1 OBJETIVOS .....	25
1.1.1 Objetivo geral .....	25
1.1.2 Objetivos específicos.....	25
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>26</b>
2.1 CÁPSULAS .....	26
2.2 CÁPSULAS ESTÍMULO RESPONSIVAS E SISTEMAS DE AUTO REPARAÇÃO	
28	
2.3 CORROSÃO E FORMAS DE PREVENÇÃO .....	30
2.3.1 Estudo da evolução de corrosão por Espectroscopia de Impedância	
Eletroquímica .....	33
2.4 MATERIAIS UTILIZADOS NA FORMAÇÃO DA CÁPSULA.....	35
2.4.1 Polipirrol: um polímero condutor estímulo responsivo .....	35
2.4.2 Óleo de linhaça: um agente de auto reparação.....	38
2.4.3 Benzotriazol: um inibidor de corrosão .....	40
2.5 SÍNTESE DE CÁPSULAS PELO MÉTODO DE SOFT-TEMPLATE .....	41
2.5.1 Possíveis surfactantes para formação de emulsão óleo em água .....	43
2.5.2 Possíveis metodologias para formação de emulsão óleo em água.....	46
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>48</b>
3.1 MATERIAIS .....	48
3.2 FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DA EMULSÃO .....	48
3.3 SÍNTESE DAS CÁPSULAS.....	52
3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS CÁPSULAS.....	53
3.4.1 Estudos espectroscópicos e morfológicos.....	53
3.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTÍMULO-RESPONSIVAS.....	54
3.5.1 Estudos da liberação de benzotriazol por estímulo eletroquímico.....	54
3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	57
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>59</b>
4.1 FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DA EMULSÃO .....	59
4.1.1 Formação das emulsões .....	59
4.1.2 Estabilidade da emulsão ao longo do tempo.....	61
4.1.3 Estabilidade frente às adições de persulfato de amônio .....	62



4.2 CÁPSULAS OL+PPY .....	65
4.2.1 Caracterização espectroscópica .....	68
4.2.2 Caracterização morfológica.....	71
4.2.3 Deposição das Cápsulas em Eletrodo .....	75
4.2.3.1 Estudos de Espectroscopia de raios X de energia dispersiva .....	83
4.3 CÁPSULAS OL+BTA+PPY .....	84
4.3.1 Caracterização morfológica dos filmes contendo cápsulas com benzotriazol ..	85
4.3.2 Estudo de liberação controlada frente à estímulo externo.....	86
4.3.3 Aplicação das cápsulas em sistemas de proteção à corrosão .....	93
4.3.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	95
4.4 AÇÕES DA CÁPSULA .....	106
<b>5 CONCLUSÃO .....</b>	<b>108</b>
<b>6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>110</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>111</b>
<b>APÊNDICE 1 – DETALHAMENTO DOS CÁLCULOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO .....</b>	<b>117</b>
<b>APÊNDICE 2 – ESPECTROS DE UV-VIS NA LIBERAÇÃO CONTROLADA .....</b>	<b>120</b>
<b>APÊNDICE 3 – GRÁFICOS ADICIONAIS DE IMPEDÂNCIA .....</b>	<b>125</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Uma classe de materiais, classificados de maneira geral como “materiais inteligentes”, têm ganhado muito espaço nos últimos anos em diversas áreas, desde o desenvolvimento de sensores [1,2] até a produção plásticos bioeletrônicos [3], e músculos artificiais [4]. A pesquisa envolvendo “materiais inteligentes” teve um impulso inicial nos anos 1990, com diversos trabalhos publicados sobre o tema e o surgimento de um periódico dedicado exclusivamente a essa nova classe de materiais, o “*Journal of Intelligent Material Systems and Structures*”, ressaltando a importância dessa nova classe de materiais [5]. Por definição, materiais inteligentes são aqueles capazes de responder a estímulos ou mudanças no ambiente e adaptar suas funções de acordo com esses estímulos externos [6].

O desenvolvimento de materiais inteligentes está intrinsicamente relacionados ao conceito de multifuncionalidade. Um material pode ser multifuncional por si só, como é o caso, por exemplo, de cristais piezelétricos, uma das classes mais amplamente utilizadas de materiais inteligentes, os quais, através do efeito piezelétrico, são capazes de gerar cargas elétricas em resposta a uma deformação mecânica, e são aplicados, por exemplo, na construção de sensores independentes, que possam ser alocados em lugares remotos [7]. Porém, na maioria dos casos, apenas uma única substância não é suficiente para gerar a multifuncionalidade necessária para um “material inteligente”, e opta-se por combinar propriedades de vários materiais isolados. Uma combinação de propriedades muito interessante, por exemplo, é a de materiais estímulo responsivos, capazes de detectar e responder a mudanças no ambiente em que estão inseridos, com agentes de auto reparação (AAR), materiais capazes de restaurar danos físicos em uma determinada superfície. Esse tipo de associação de propriedades é muito interessante na obtenção de sistemas de auto reparação (SAR), os quais visam replicar a maneira como um sistema biológico se auto repara em sistemas não biológicos [8].

Alguns polímeros apresentam propriedades estímulo-responsivas muito interessantes, tais como regulação do transporte de íons e moléculas, alteração na molhabilidade ou adesão de diferentes espécies em um substrato, conversão de sinais químicos ou bioquímicos em sinais óticos, elétricos, térmicos ou mecânicos, e vice-versa [9]. Os polímeros condutores, em particular, devido as suas propriedades eletroquímicas, como por exemplo a alternância entre os estados condutor e não

condutor, também tem atraído atenção para aplicações em diversos sistemas inteligentes, como por exemplo em liberação controlada de medicamentos [10–12], e proteção contra corrosão [13,14].

Já dentre os inúmeros agentes de auto reparação descritos na literatura [15], os óleos secantes tem ganhado bastante espaço, como é o caso, por exemplo do óleo de linhaça [16] e do óleo de Tung [17]. Os óleos secantes são triglicerídeos formados majoritariamente por ácidos graxos insaturados que sofrem uma auto oxidação espontânea quanto em contato com o ar, formando um filme sólido. Através da formação desse filme sólido, esses materiais são capazes de restaurar danos físicos causados em uma determinada superfície.

A característica final de um sistema inteligente depende também da morfologia do sistema, e diferentes morfologias podem resultar em diferentes propriedades [9]. Para os sistemas de auto reparação existem três morfologias principais: cápsulas, sistemas vasculares e sistemas intrínsecos [8]. Dentre esses três, as cápsulas são, atualmente, uma das morfologias mais aplicadas no preparo de materiais inteligentes, devido à sua grande versatilidade e aplicabilidade. Existem inúmeras cápsulas descritas na literatura com a finalidade de liberação controlada de substâncias [18,19], ou para a aplicação em sistemas de auto reparação e prevenção à corrosão [15,20,21].

A corrosão é um problema grave em toda e qualquer aplicação envolvendo metais ou ligas metálicas. As falhas relacionadas à corrosão trazem tanto prejuízos anuais da ordem de trilhões de dólares globalmente [22], como problemas na segurança no trabalho, já que grande parte dos acidentes em indústrias se origina em falhas de equipamentos advindas desse processo. Diversos tipos de materiais anticorrosivos já são amplamente utilizados, porém os anticorrosivos tradicionais trazem diversos problemas, como toxicidade, baixa durabilidade e perda de atividade ao longo do tempo, como é o caso de resinas e tintas, que degradam com a luz e as intempéries.

Nesse contexto, o desenvolvimento de um material aplicável à prevenção do processo corrosivo que contorne todos esses problemas é de grande interesse, e diversos grupos de pesquisa vem desenvolvendo soluções, dentre as quais as cápsulas estímulo responsivas têm se destacado, principalmente por conta de sua multifuncionalidade. As cápsulas, além de promoverem uma resposta ao fenômeno de corrosão, podem também conferir a um sistema um caráter auto regenerativo

[15,20,21]. Alguns estudos apresentam o uso de polímeros condutores, como a polianilina e o polipirrol como material de parede para síntese de cápsulas responsivas [20,21,23,24], enquanto outros utilizam óleos secantes, como o óleo de linhaça como agente de auto reparação [16,25]. Entretanto, até onde sabemos, ainda não existem estudos da combinação de polímeros condutores e óleos secantes para síntese de cápsulas estímulo responsivas aplicáveis à prevenção de corrosão, que é, portanto, a proposta desse projeto.

Utilizando os conhecimentos do grupo de pesquisa, tanto na área de polímeros condutores, como de síntese de cápsulas e microcápsulas, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de uma rota simples para síntese de cápsulas, utilizando como material de parede polipirrol, um polímero condutor, e como material de núcleo óleo de linhaça, um óleo secante. A utilização de um polímero condutor tem como objetivo conferir às cápsulas uma resposta eletroquímica frente a estímulos externos [26]. Variações de potencial eletroquímico ocasionam reações de oxirredução nos polímeros condutores, o que resulta na formação de dois estados: estado oxidante, condutor, e estado de redução, ou neutro, não condutor [27]. A alternância entre esses estados gera uma alteração simultânea na carga e volume do polímero, o que o torna interessante para conferir à cápsula a capacidade de detecção do processo corrosivo e liberação simultânea de um agente anticorrosivo, como por exemplo o benzotriazol. O óleo de linhaça, por sua vez, por ser um óleo secante, ao ser liberado do núcleo da cápsula, permite a regeneração da superfície que tenha sofrido dano físico, conferindo uma propriedade auto regenerativa ao sistema onde a cápsula proposta estiver inserida. Através da sinergia que a combinação dessas substâncias pode trazer, imagina-se que as cápsulas propostas devem ter grande importância no cenário atual de materiais inteligentes aplicáveis à prevenção da corrosão. A estrutura da cápsula proposta está ilustrada na FIGURA 1.

Para síntese dessas capsulas, busca-se uma rota simples baseada no método *soft-template*, aliado à polimerização interfacial. Nessa síntese utiliza-se uma emulsão de óleo de linhaça, com o monômero pirrol está inserido na fase óleo, como molde para formação da parede da cápsula. A formação da parede ocorre através da adição de um agente oxidante que promove a polimerização química do pirrol na interface óleo água.

FIGURA 1: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA CÁPSULA PROPOSTA. PAREDE DE POLIPIRROL E NÚCLEO FORMADO POR ÓLEO DE LINHAÇA E POR BENZOTRIAZOL



FONTE: O AUTOR, 2019.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Obter uma cápsula estímulo-responsiva multifuncional a partir de polipirrol, óleo de linhaça e benzotriazol para aplicação em tintas inteligentes.

### 1.1.2 Objetivos específicos

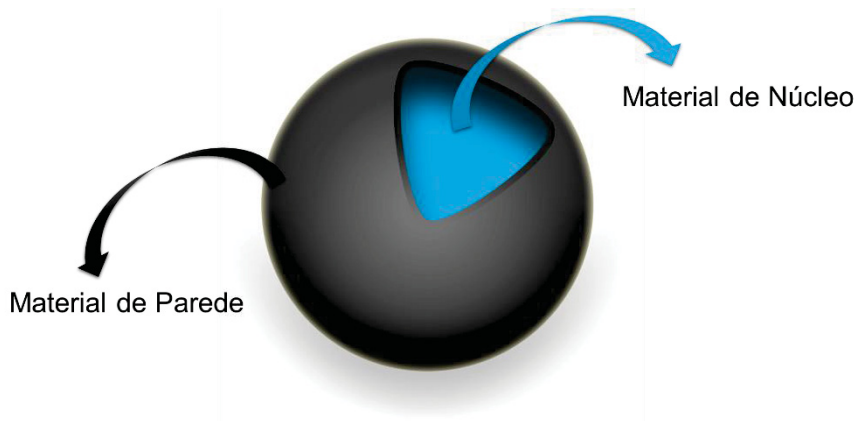
- i. Investigar a estabilidade da emulsão de óleo de linhaça em água em função de diversos surfactantes, com diferentes características físico-químicas (Span60, Tween80 e SDBS), bem como misturas de surfactantes (Tween80 e SDBS);
- ii. Desenvolver uma metodologia de síntese das cápsulas reprodutível e com o menor número de etapas possível, bem como otimizar as condições estudadas, de modo a obter um método simples e escalável;
- iii. Verificar a eletro responsividade das cápsulas frente à aplicação de diferentes potenciais eletroquímicos, através da liberação do aditivo benzotriazol frente a esses estímulos,
- iv. Verificar a eficiência das cápsulas como possíveis componentes inteligentes em revestimentos anticorrosivos.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 CÁPSULAS

Uma cápsula pode ser definida como um recipiente, geralmente esférico, que contém uma substância de interesse. Geralmente, uma cápsula é composta por um material de parede, que dá sustentação e contém o material de núcleo, como representado na FIGURA 2.

FIGURA 2: ESTRUTURA BÁSICA DE UMA CÁPSULA, COMPOSTA POR PAREDE E NÚCLEO. O NÚCLEO PODE CONTER UMA OU MAIS SUBSTÂNCIAS, BEM COMO A PAREDE PODE SER FORMADA POR MAIS DE UM MATERIAL.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Tanto o material da parede como o material do núcleo podem ser compostos por uma ou mais substâncias, o que permite a modulação das mais diferentes propriedades na capsula. Dentre as substâncias encapsuladas, aquela com maior interesse para a aplicação em questão é comumente denominada de “ativo” e pode-se ter mais de um ativo incorporado na mesma cápsula. Outras substâncias podem estar presentes no núcleo das cápsulas como estabilizantes e/ou solventes dos ativos.

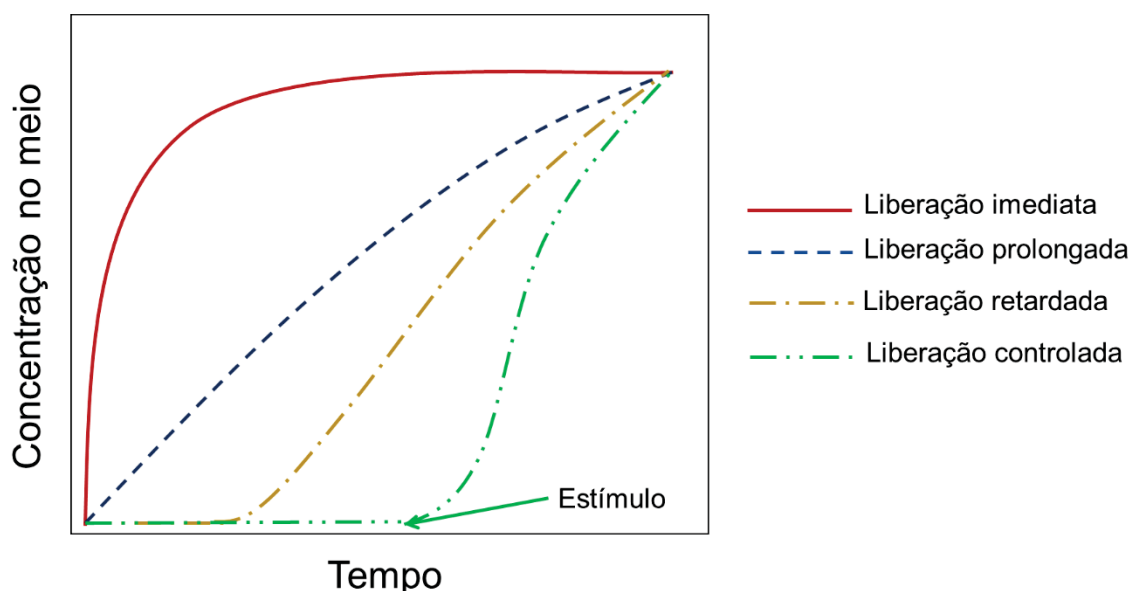
Como a substância de interesse está geralmente confinada no interior da cápsula, ela deve ser liberada no meio de alguma maneira. Existem diversas formas de liberação, com velocidade e condições específicas, tais como [28]:

- Liberação imediata: o ativo é liberado instantaneamente a partir do contato com o meio;

- Liberação prolongada: o ativo é liberado aos poucos, geralmente levando um período superior ao da liberação imediata para atingir a concentração máxima no meio;
- Liberação retardada: o ativo só é liberado após um determinado tempo em contato com o meio;
- Liberação controlada: o ativo só é liberado no meio a partir de um estímulo específico. Após o estímulo a liberação pode ter qualquer um dos três perfis citados anteriormente.

Os perfis descritos estão resumidos na FIGURA 3 a seguir.

FIGURA 3: ESQUEMA DOS TIPOS DE LIBERAÇÃO POSSÍVEIS DO ATIVO PRESENTE NO NÚCLEO DE UMA CÁPSULA.



FONTE: ADAPTADO DE DA SILVA, B.C., 2018 [28].

O aprisionamento de um ativo no interior de uma cápsula pode ter diversos objetivos. Pode-se desejar melhorar o desempenho do ativo, ou protegê-los de fatores ambientais como luz, ou calor, evitando, por exemplo a degradação, fotodegradação, ou auto oxidação desse material. Pode-se ainda melhorar a solubilidade e/ou a incorporação do ativo em um determinado meio. Outra situação comum consiste em aprisionar diferentes ativos que reagem entre si em diferentes cápsulas fazendo com que esses ativos reajam apenas quando as cápsulas forem rompidas, e evitando reações prematuras em um determinado substrato. Essa técnica é bastante utilizada



em sistemas de auto reparação [8]. Outra função comum do encapsulamento de um ativo é obter um controle de sua liberação em um determinado meio ao longo do tempo, técnica bastante aplicada na liberação de fármacos no organismo [29].

## 2.2 CÁPSULAS ESTÍMULO RESPONSIVAS E SISTEMAS DE AUTO REPARAÇÃO

Dependendo da combinação entre material de parede e material de núcleo para formação de uma cápsula, as mais variadas propriedades podem ser obtidas, incluindo as características estímulo responsivas. Considera-se estímulo responsivo um material que apresente uma estrutura ou função química que permita a detecção de uma alteração em algum fator externo (estímulo) como, por exemplo, pH, potencial elétrico ou temperatura, e responda à essa mudança com uma alteração de natureza química ou conformacional, a qual, por sua vez, pode interferir no ambiente externo. Filmes finos de poli (2-vinilpiridina), por exemplo, apresentam porosidade variável em função do pH, enquanto “escovas” poliméricas fixadas em um pequeno substrato podem curvá-lo, dependendo do potencial aplicado a esse substrato. Materiais termo sensíveis, como por exemplo a PNIPAAm-PAA (Poli (ácido acrílico) - poli (N-isopropilacrilamida)), são capazes de formar microlentes, nas quais o ajuste da distância focal é controlado por variações no índice de refração do material, causadas pela protonação ou desprotonação dos grupos ácidos, em função da mudança de temperatura [9].

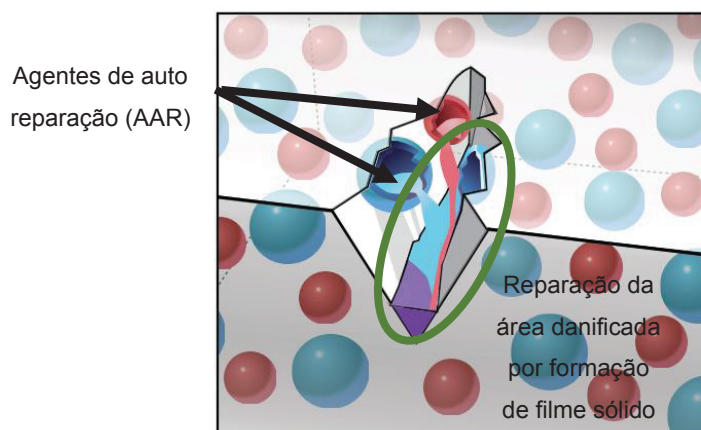
De maneira geral, os polímeros tem sido amplamente explorados nesse campo, por diversos motivos, dentre os quais pode-se destacar a relativa facilidade em moldar os polímeros nas mais diversas morfologias, tais como: agregados, micelas, vesículas, emulsões de pickering, partículas do tipo *core-shell*, cápsulas, nanogéis, coloides, filmes finos, “escovas” poliméricas, filmes híbridos, membranas, entre muitas outras [9].

Assim, a formação de uma capsula de parede polimérica com propriedades estímulo responsivas a torna atrativa para uma ampla gama de aplicações, dentre as quais se destacam os sistemas de auto reparação, nos quais um material, ao sofrer um estímulo externo que os danifique de alguma maneira, seja ele mecânico, fotoquímico, eletroquímico, ou outro, é capaz de se reparar autonomamente e recuperar parcial ou totalmente, suas funcionalidades originais [8]. Eles permitem a construção de materiais menos suscetíveis a falhas e, portanto, mais duráveis.

O conceito de “*self-healing*” ou auto reparação em ciência dos materiais nasceu da observação de sistemas biológicos, nos quais o processo de reparação de danos físicos, como por exemplo a ruptura de um tecido, envolve um certo número de etapas, como a interrupção da hemorragia, prevenção de infecção, e restauração da integridade e funcionalidade do tecido [30]. Dessa forma, surgiu o conceito de sistemas de auto reparação (SAR) os quais tem por objetivo, idealmente, transpor os mecanismos pelos quais os organismos biológicos se reparam para sistemas inorgânicos, principalmente os metais e ligas metálicas. Inicialmente, buscou-se traduzir esse mecanismo para um sistema inorgânico simplesmente como interrupção do vazamento ocasionado pelo dano, prevenção de contaminação por agentes externos e restauração da superfície, mas com o passar do tempo as mais diversas alternativas foram propostas. Atualmente, o conceito de auto reparação se expandiu para diversas áreas e não se limita apenas aos sistemas inorgânicos e metálicos, tendo grande relevância principalmente para os materiais poliméricos.

Até hoje, já foram idealizados diversos tipos de SAR, dentre os quais os sistemas baseados na utilização de cápsulas se destacam por sua simplicidade: um agente reparador é incorporado ao interior de cápsulas, geralmente sintetizadas na escala micro a nanométrica. Quando um estímulo externo rompe a parede da cápsula, o mecanismo de auto reparação é ativado pela liberação do agente reparador, como mostra a FIGURA 4.

FIGURA 4: ESQUEMA DE UM SISTEMA DE AUTO REPARAÇÃO BASEADO EM CÁPSULAS. AO SOFRER UM DANO FÍSICO, A CÁPSULA LIBERA O AGENTE DE AUTO REPARAÇÃO NO MEIO, RESTAURANDO A SUPERFÍCIE.



FONTE: EXTRAÍDO DE WHITE, S. R. *et al*, 2011 [8].

A principal desvantagem desse tipo de sistema é que permite apenas uma reparação em cada local [8]. Alguns estudos apontam para a resolução desse problema, através de mudanças no mecanismo de liberação com o uso de materiais estímulo responsivos de modo que a capsula não seja rompida, mas sofra uma expansão quando o estímulo existe, permitindo a passagem do material, e quando o estímulo cessa, a cápsula torna a se fechar, isolando o restante do material para que possa ser liberado em outro momento [21].

Devido às inúmeras combinações de materiais possíveis para criar um SAR existem diversas aplicações possíveis para os mesmos, e o desenvolvimento desses sistemas está passando por um grande avanço com a inclusão da multifuncionalidade. Os sistemas de auto-reparação podem ser projetados não apenas para reparar uma superfície danificada, mas também para evitar ou minimizar outros processos de degradação, como por exemplo a corrosão, que é o enfoque deste trabalho.

## 2.3 CORROSÃO E FORMAS DE PREVENÇÃO

A corrosão pela sua definição mais simples é o processo químico de oxidação de um metal que retorna ao seu estado termodinâmico mais estável [31]. O termo corrosão tem sido empregado para designar o processo de destruição total, parcial, superficial ou estrutural dos materiais por um ataque eletroquímico, químico ou eletrolítico. De maneira geral, na corrosão, uma transferência de elétrons ocorre na superfície de um metal. O metal perde elétrons, sofrendo uma oxidação. Os elétrons são incorporados por outro composto químico, que sofre uma redução. Existe uma diferença no potencial elétrico entre essas duas áreas e um circuito elétrico completo se desenvolve [31].

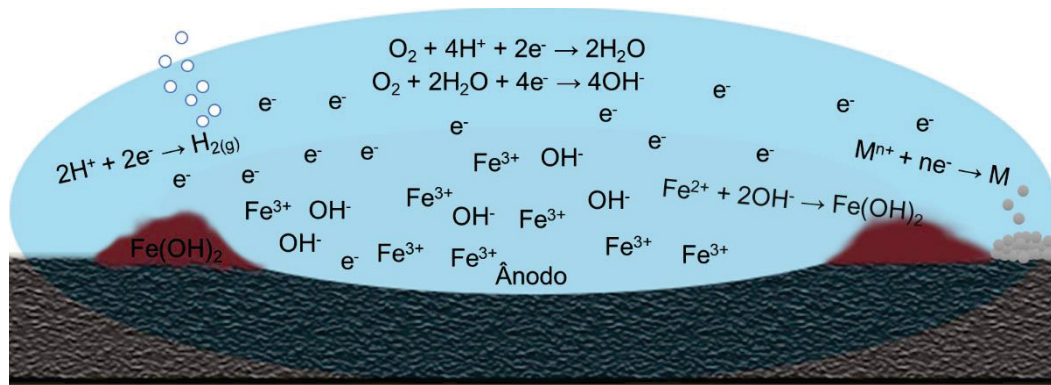
As reações anódicas na corrosão metálica são relativamente simples, pois sempre envolvem o metal sendo oxidado, o que resulta na formação de íons metálicos. Os metais que são capazes de exibir múltiplos estados de valência podem passar por vários estágios de oxidação durante o processo de corrosão [31].

Os elétrons liberados pela reação anódica são consumidos no processo catódico. As reações catódicas são mais difíceis de prever, mas podem ser categorizadas em um dos cinco tipos diferentes de reações de redução [31]:

- Evolução do hidrogênio:  $2H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$
- Redução de íons metálicos:  $M_{(aq)}^{3+} + e^- \rightarrow M_{(aq)}^{2+}$
- Depósito de metais:  $M_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow M_{(s)}$
- Redução do oxigênio nos ácidos:  $O_{2(g)} + 4H_{(aq)}^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O_{(l)}$
- Redução de oxigênio neutro:  $O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightarrow 4OH_{(aq)}^-$

As reações catódicas dependem fortemente das espécies presentes no meio corrosivo e podem ou não ocorrer simultaneamente. Essas reações estão esquematizadas na FIGURA 5. Apesar da estreita relação com os metais, esse fenômeno ocorre em outros materiais, como concreto, polímeros, entre outros [31].

FIGURA 5: REAÇÕES E ESPÉCIES QUÍMICAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE CORROSÃO DO FERRO.



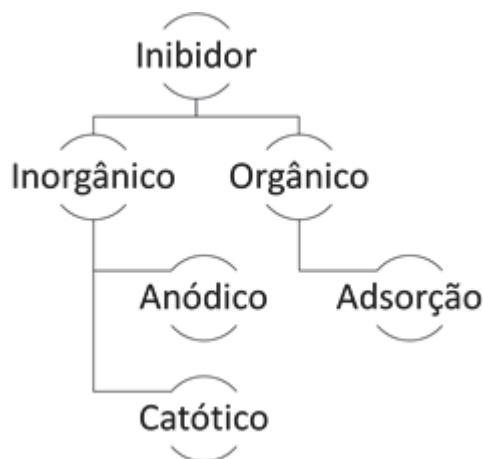
FONTE: ADAPTADO DE DESPACHANDE, P.P., 2014 [14].

Existem muitas opções para evitar a corrosão de um metal ou liga metálica já empregados atualmente, como é o caso de uma ampla classe de substâncias conhecidas como inibidores de corrosão. Inibidores são substâncias ou misturas que, em baixa concentração, quando presentes em ambiente agressivo, inibem, previnem ou minimizam a corrosão. Geralmente, o mecanismo de proteção do inibidor é um ou mais dos três citados abaixo [32]:

- O inibidor é adsorvido quimicamente na superfície do metal e forma uma película fina protetora com efeito inibidor ou por combinação entre íons inibidores e superfície metálica;
- O inibidor conduz a formação de um filme através da formação de um óxido do metal-base;
- O inibidor reage com um potencial componente corrosivo presente em meio aquoso e o produto é um complexo.

Os inibidores podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos. Entre os inibidores inorgânicos existem os anódicos e os catódicos, enquanto os orgânicos são geralmente inibidores adsorptivos, como resumido pela FIGURA 6.

FIGURA 6: CLASSIFICAÇÃO DOS TIPOS DE INIBIDORES DE CORROSÃO DE ACORDO COM SEUS MECANISMOS DE ATUAÇÃO.



FONTE: ADAPTADO DE DARIVA, C.; GALIO, A., 2014. [32]

Os inibidores anódicos, também conhecidos como inibidores de passivação, reagem com os íons metálicos produzidos na reação anódica, formando hidróxidos insolúveis que se depositam na superfície do metal, formando uma barreira protetora, ou seja, bloqueiam a reação do ânodo devido à formação de um filme adsorvido no metal. Considera-se que o metal foi “passivado” quando a tendência do metal seja reduzir, ao invés de oxidar. Esse tipo de recobrimento pode não ser eficiente: caso a concentração do inibidor seja muito baixa, o filme formado não recobre toda a superfície metálica, deixando partes do metal exposto e levando à corrosão localizada, o que pode acelerar o processo corrosivo [32]. Alguns exemplos de inibidores anódicos são os ânions oxidantes, como cromato, nitrito ou nitrato, capazes de passivar o metal mesmo na ausência de oxigênio; e íons não oxidantes, como fosfato, que passivam o metal apenas na presença de oxigênio [28].

Os inibidores de corrosão catódica atuam impedindo a ocorrência da reação catódica. Esses inibidores possuem íons metálicos capazes de produzir compostos insolúveis que precipitam seletivamente em sítios catódicos, devido à alcalinidade desses sítios. Isso leva à deposição de um filme compacto e aderente sobre o metal, aumentando a resistência da superfície e restringindo a difusão das espécies redutíveis, como oxigênio e os elétrons. A atuação dos inibidores catódicos independe

da concentração dessas espécies no meio e, por isso, são considerados os mais seguros que os inibidores anódicos. Alguns exemplos de inibidores catódicos são compostos de arsênio e antimônio, que dificultam a recombinação e liberação de hidrogênio; compostos de sulfito de sódio atuam sequestrando o oxigênio e outros íons, como cálcio, zinco ou magnésio, que podem precipitar na forma de óxidos [28].

Por fim, os inibidores adsorptivos atuam através da adsorção superficial na superfície metálica. Estes inibidores formam uma película protetora hidrofóbica adsorvida na superfície do metal, o que proporciona uma barreira à dissolução do metal no eletrólito, porém, devem ser solúveis no meio que envolve o metal. Existem diversas moléculas que exibem uma forte afinidade por superfícies metálicas mostrando boa eficiência de inibição e baixo risco ambiental. Geralmente esses inibidores são compostos orgânicos que possuem heteroátomos, tais como enxofre, oxigênio e nitrogênio na molécula, através dos quais o composto se liga à superfície metálica. É comum também que esses compostos sejam heterocíclicos ou apresentem elétrons  $\pi$  [32]. Alguns inibidores adsorptivos comumente utilizados são aminas, o mercaptobenzotiazol (MBT), o benzotriazol (BTA) e outros compostos de nitrogênio heterocíclico [28].

Além dos inibidores de corrosão, uma alternativa bastante utilizada são os revestimentos orgânicos, como é o caso das tintas e vernizes. Um revestimento orgânico forma uma barreira passiva entre o substrato metálico e o ambiente corrosivo [33]. Entretanto, esse tipo de proteção anticorrosiva se torna pouco eficiente quando suas propriedades físico químicas são alteradas por processos como radiação ultravioleta e temperatura, deixando-o mais frágil e suscetível a defeitos mecânicos, através dos quais a água e os sais do meio agressivo se difundem até superfície do metal, dando início ao processo de corrosão.

### 2.3.1 Estudo da evolução de corrosão por Espectroscopia de Impedância

#### Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) consiste na aplicação de um potencial elétrico variável, através de um potenciostato e a medição da resposta, na forma de corrente elétrica a esta excitação. A impedância de um sistema pode ser entendida fazendo-se uma analogia entre circuitos de corrente contínua e circuitos de corrente alternada. Em um circuito de corrente contínua, o

potencial aplicado em um circuito elétrico ( $E$ ) é proporcional à corrente gerada no sistema ( $i$ ), de acordo com a Lei de Ohm [34]:

$$E = i \cdot R \quad (1)$$

Onde  $R$  é a resistência do circuito. A impedância ( $Z$ ) pode ser entendida como a grandeza equivalente à resistência em um circuito de corrente alternada, onde o potencial aplicado e a corrente gerada são funções do tempo, como indica a equação (2) [34].

$$E(t) = i(t) \cdot Z \quad (2)$$

Os termos resistência e impedância, portanto, denotam uma oposição ao fluxo de elétrons, ou corrente, em um determinado circuito. Em um circuito de corrente contínua apenas os resistores geram esse efeito, enquanto que em circuitos de corrente alternada, capacitores e indutores também se opõem ao fluxo de elétrons [34].

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é extensivamente utilizada no estudo da corrosão, bem como da performance de revestimentos poliméricos como barreiras protetoras [35,36]. Essa técnica permite estudar as reações envolvidas no processo corrosivo em soluções de baixa condutividade, bem como determinar a resistência à polarização, ou a resistência à transferência de elétrons entre a superfície metálica e a solução, fenômeno diretamente associado ao processo corrosivo. A capacitância da dupla camada elétrica também pode ser obtida através da EIS. Estudos mais amplos e detalhados utilizando a técnica de impedância permitem ainda obter informações sobre o mecanismo e cinética de processos eletroquímicos [35,36].

Para o estudo da corrosão em metais recobertos por polímeros, de maneira geral, observa-se uma diminuição dos valores de resistência à polarização e um aumento da capacitância da dupla camada elétrica conforme a barreira polimérica perde seu efeito de barreira e dá-se início ao processo corrosivo [35]. Estudos da ação de inibidores de corrosão adsorptivos, como é o caso do benzotriazol, mostram que a resistência à polarização é aumentada e a capacitância é reduzida devido à formação do filme de aço-BTA [37] e consequente interrupção do processo corrosivo.


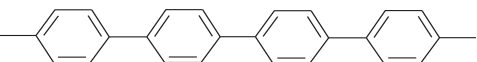
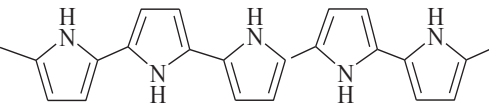
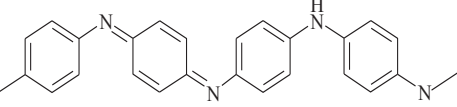
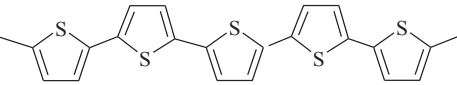
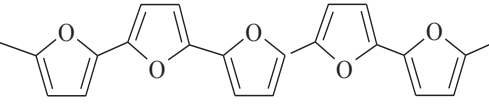
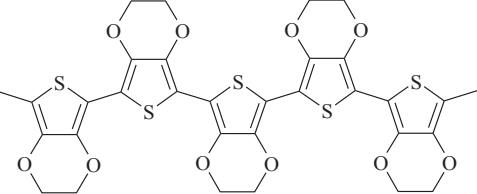


## 2.4 MATERIAIS UTILIZADOS NA FORMAÇÃO DA CÁPSULA

### 2.4.1 Polipirrol: um polímero condutor estímulo responsivo

Desde a descoberta dos polímeros condutores, com o poli(acetileno), no final da década de 1970 [38], o interesse nessa classe de polímeros vem crescendo de maneira contínua, bem como o número de estudos e aplicações envolvendo esses materiais. Atualmente, com mais de 30 anos de pesquisa na área, uma grande variedade de novos polímeros e seus derivados foi desenvolvida, juntamente com as mais diversas aplicações, incluindo usos em baterias recarregáveis, dispositivos eletrocromáticos, plásticos condutores [39], dispositivos liberadores de medicamentos [40], diodos emissores de luz (LEDs), sensores e biotecnologia [41], dentre inúmeras outras. Na TABELA 1 são mostradas as estruturas dos polímeros condutores mais conhecidos.

TABELA 1: ESTRUTURAS QUÍMICAS DE ALGUNS DOS PRINCIPAIS POLÍMEROS CONDUTORES

Nome	Abreviação	Estrutura linear
Poli(acetileno)	PAC	
Poli(p-fenileno)	PPP	
Poli(pirrol)	PPy	
Poli(anilina)	PAni	
Poli(tiofeno)	PT	
Poli(furano)	PF	
Poli(3,4-etileno-dioxi-tiofeno)	PEDOT	

FONTE: O AUTOR, 2019.

Os polímeros condutores são constituídos por anéis aromáticos ou cadeias lineares conjugadas, alternando ligações simples e duplas que, quando sofrem um processo de redução ou oxidação, podem modificar seu estado de isolante para condutor [27]. Embora a condutividade desses polímeros já seja por si só uma propriedade bastante interessante, sua característica mais importante é justamente a variabilidade em sua condutividade, ou seja, a facilidade com que esses materiais conseguem alternar entre sua forma isolante e sua forma condutora com a mudança do potencial elétrico, característica considerada estímulo responsiva [27].

Devido às propriedades características dos polímeros condutores, uma aplicação encontrada foi seu emprego como recobrimento protetor contra a corrosão, o qual é apontado como uma das técnicas mais adequadas para substituição do recobrimento tradicional por cromatos (inibidores anódicos), visto que é menos agressiva ao meio ambiente e a saúde [21,42]. A efetiva proteção de PC's como a polianilina (PAni) e o polipirrol (PPy) tem sido bastante avaliada sobre metais ferrosos, principalmente o aço [24]. Estudos anteriores [14] afirmam que os mecanismos pelos quais os polímeros condutores protegem superfícies metálicas contra a corrosão ainda não são completamente compreendidos. Porém, sugerem-se dois modos de atuação distintos para filmes polímeros condutores utilizados isoladamente em uma superfície metálica:

a) Mecanismo de proteção anódica: Esse mecanismo sugere que os revestimentos de CP podem levar à formação de camadas protetoras de óxidos metálicos na superfície do metal, evitando assim a corrosão [14].

b) Mecanismo de liberação controlada do inibidor: De acordo com esse mecanismo, um revestimento de PC dopado pode liberar o ânion dopante quando o polímero sofre uma redução [14]. Ou seja, a alternância entre os estados oxidado e reduzido do polímero condutor pode ocasionar outras mudanças no ambiente, como a liberação de substâncias mediante um estímulo externo.

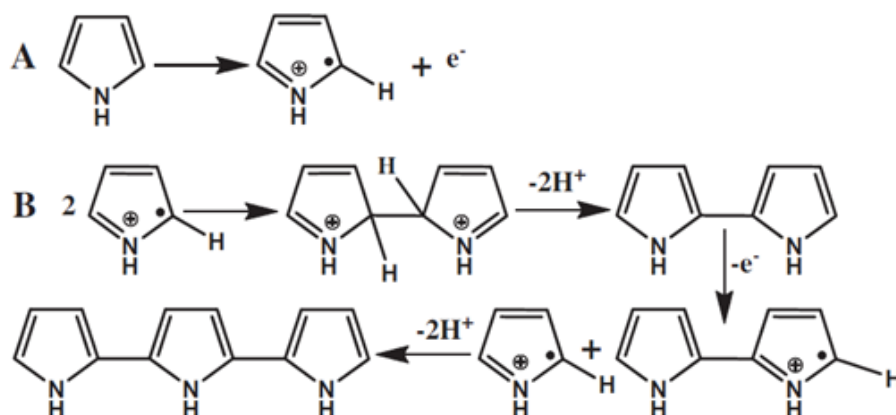
Quanto menos porosa a camada de PC, melhor é o efeito de barreira e menor é a taxa de transporte de  $O_2$  e  $H_2O$  no filme. Ao aumentar a compactação e a aderência ao substrato, o local de reação da redução de  $O_2$  se move da interface de revestimento Metal|PC para a interface do PC|solução. Entretanto, uma das grandes limitações apontadas para o uso de polímeros condutores como barreira protetora à corrosão é justamente a má formação dos filmes poliméricos quando depositados eletroquimicamente. Dependendo de diversas condições, como por exemplo, limpeza

e tratamento da superfície, tipo de substrato, presença de dopantes, etc., os filmes formados na superfície metálica não são uniformes, dando origem a estruturas porosas, cujo resultado final é um baixo efeito de barreira e baixa proteção à corrosão [14]. Por isso a aplicação desses polímeros em larga escala não é tão atrativa. Torna-se necessário, portanto, a combinação dos polímeros condutores com outros materiais de forma que o sistema como um todo resulte em melhores propriedades mecânicas e físico-químicas, melhor efeito de barreira, e maior adesão à superfície metálica. Quanto mais estas propriedades são melhoradas, melhor é a eficiência de proteção contra a corrosão.

Nesse contexto, o emprego do polipirrol como material de parede de uma cápsula é interessante pois tanto pode promover à cápsula a característica estímulo responsiva, quanto a torna interessante para aplicação em revestimentos anticorrosivos, tanto como aditivos em um revestimento do próprio polímero condutor como em outros revestimentos poliméricos convencionais.

O polipirrol pode ser sintetizado tanto quimicamente como eletroquimicamente. A síntese química do polipirrol consiste na oxidação do monômero com um oxidante químico por um mecanismo de pseudo-policondensação, no qual há o acoplamento entre radicais de cátions, como mostra a FIGURA 7. De acordo com esse mecanismo, na etapa de iniciação a oxidação do pirrol ocorre, resultando em radicais de cátions quimicamente ativos do monômero. Em seguida há o acoplamento de dois radicais, formando o bipirrol. Na etapa de propagação, o bipirrol é novamente oxidado e se acopla com outro segmento oxidado. Re-oxidação, acoplamento e desprotonação continuam formando oligômeros solúveis até que, com o aumento da cadeia, o polímero se torna insolúvel e adquire a coloração preta [43].

FIGURA 7: POLIMERIZAÇÃO QUÍMICA DO PIRROL: A) OXIDAÇÃO DO MONÔMERO PIRROL E B) FORMAÇÃO DOS DÍMEROS E TRÍMEROS DO PIRROL ATRAVÉS DO ACOPLAMENTO ENTRE DOIS RADICAIS DE CÂTIONS.



FONTE: EXTRAIDO DE KAUSAITE-MINKSTIMIENE, A. 2015. [43]

Os agentes oxidantes mais utilizados são halogênios, sais de ferro, como  $\text{FeCl}_3$  [44], ou outros aceptores de elétrons que tenham compatibilidade com o sistema estudado. Conforme se dá o andamento da polimerização, a solução adquire uma cor amarelada ou marrom. O polipirrol puro é insolúvel e de coloração preta, mais denso que a água ( $\rho = 1,48 \text{ g cm}^{-3}$ ) [43]. Para a formação da parede da cápsula propõe-se a utilização da rota química de polimerização do pirrol, utilizando como agente oxidante o persulfato de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  [45–47].

#### 2.4.2 Óleo de linhaça: um agente de auto reparação

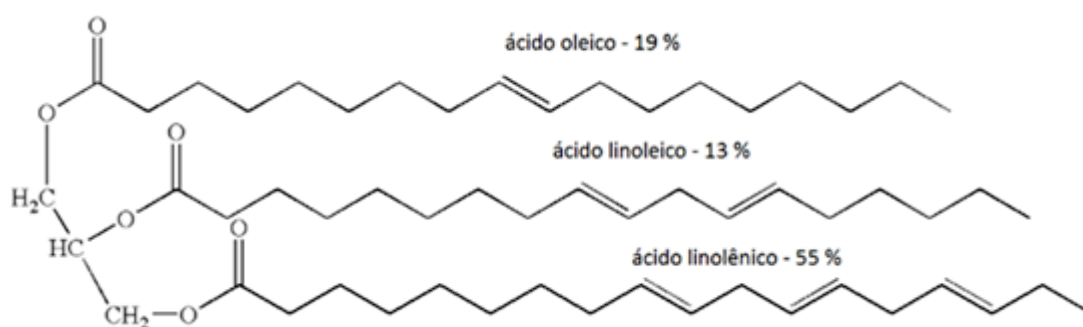
Como citado anteriormente, uma das principais limitações dos revestimentos orgânicos como barreiras protetoras contra a corrosão é o desgaste promovido por fatores como danos mecânicos, radiação ultravioleta, entre outros. Sendo assim, a utilização de um agente de auto reparação em tais revestimentos representa uma alternativa muito interessante para aumentar sua durabilidade. Ao se inserir agentes de auto reparação, os revestimentos orgânicos podem se tornar auto regenerativos, aumentando sua vida útil e eficácia contra o processo corrosivo [48].

Dentre os inúmeros agentes de auto reparação descritos na literatura [15], os óleos vegetais tem ganhado destaque por serem substâncias de fácil obtenção e baixo custo, não tóxicos e biodegradáveis, bem como capazes de competir com substâncias derivadas do petróleo [49]. Dentre os óleos vegetais disponíveis, optou-se pelo óleo

de linhaça, um óleo vegetal amarelo alaranjado obtido a partir da semente de linhaça. Além de já ter sido utilizado tanto em sistemas de prevenção à corrosão [50] como de autorregeneração [16], o óleo de linhaça já foi utilizado anteriormente em trabalhos do grupo, mostrando-se bastante promissor.

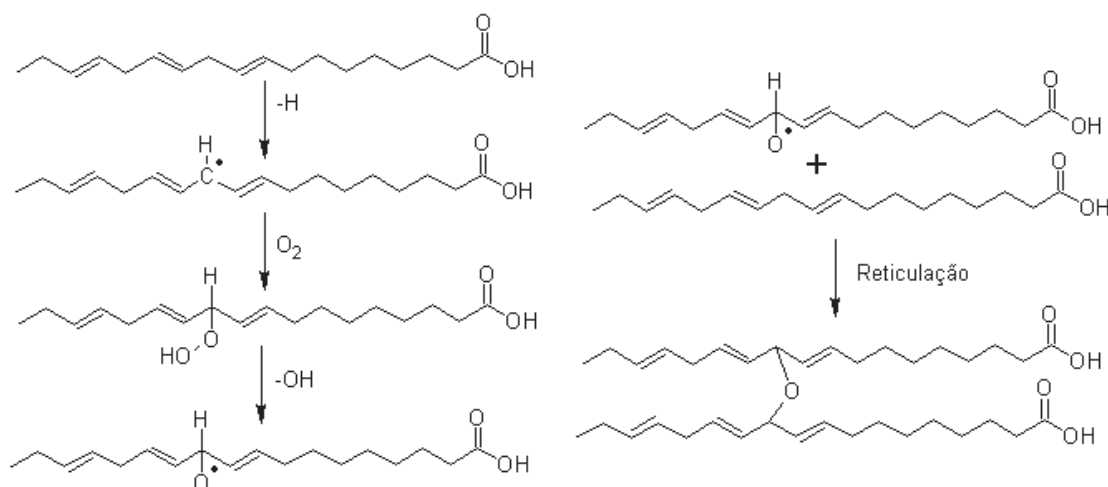
A estrutura do óleo de linhaça, bem como a porcentagem média dos ácidos graxos que o compõe está representada na FIGURA 8. O óleo de linhaça é um triglicerídeo (ou triacilglicerol) formado, majoritariamente, a partir de ácidos graxos insaturados, sendo que o ácido de maior proporção apresenta três ligações duplas em sua cadeia (ácido linolênico). O óleo de linhaça é considerado um óleo secante, e essa propriedade secativa está diretamente relacionada com a presença de insaturações nas cadeias dos ácidos que o compõe, pois a 'secagem' do óleo de linhaça é um processo de reticulação que ocorre pela auto oxidação do grupo metileno entre as duplas ligações, formando uma rede tridimensional, como mostra o esquema simplificado da FIGURA 9. A auto oxidação do óleo de linhaça envolve a remoção de um hidrogênio em um grupo metileno entre duas ligações duplas na cadeia de ácidos graxos poli-insaturados, seguido da incorporação do oxigênio e recombinação de radicais, que promove a reticulação. O mecanismo completo de secagem é bastante complexo e depende da presença de possíveis catalisadores, temperatura entre outros fatores [51].

FIGURA 8: ESTRUTURA DO ÓLEO DE LINHAÇA COM AS QUANTIDADES APROXIMADAS DOS ÁCIDOS MAIS ABUNDANTES QUE COMPÕE SUA ESTRUTURA.



FONTE: ADAPTADO DE DA SILVA, B C, 2018. [28]

FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DA REAÇÃO DE RETICULAÇÃO OU 'SECAGEM' DO ÓLEO DE LINHAÇA.

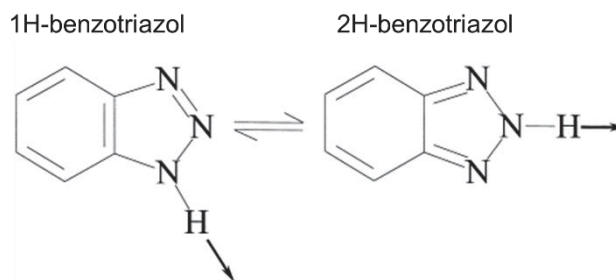


FONTE: ADAPTADO DE MALLÉGOL, J; 2000. [51]

#### 2.4.3 Benzotriazol: um inibidor de corrosão

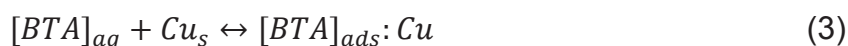
O benzotriazol (BTA) é um composto orgânico triazólico que pode ser encontrado em duas formas tautoméricas, como mostra a FIGURA 10. O BTA pode atuar como um ácido fraco, liberando um próton ou como uma base, aceitando um próton em um dos pares de elétrons isolados do nitrogênio. Por outro lado, o BTA pode utilizar os pares de elétrons dos átomos de nitrogênio para se ligar a uma superfície metálica, como por exemplo o cobre. Deste modo, forma-se um composto de coordenação na superfície de cobre, que pode atuar como um inibidor contra a corrosão. Isso faz com que o benzotriazol seja um dos inibidores mais eficientes para a corrosão do cobre e suas ligas em meio aquoso [52–54]. Estudos anteriores [55] revelaram que o BTA se liga à superfície do cobre através do nitrogênio triazólico em uma orientação vertical ou inclinada, também indicadas na FIGURA 10. Com este arranjo, as moléculas adsorvidas de BTA apresentam interação lateral entre si, devido aos seus momentos dipolos [54], o que auxilia na formação de um filme protetor.

FIGURA 10: FORMAS TAUTOMÉRICAS DO BENZOTRIAZOL E AS RESPECTIVAS DIREÇÕES PREFERENCIAIS DE INTERAÇÃO COM A SUPERFÍCIE METÁLICA (BTA).



FONTE: ADAPTADO DE DA SILVA, B C, 2018. [28]

O mecanismo mais aceito para explicar a eficiência inibidora de corrosão do BTA em eletrólitos aquosos foi avaliado para o cobre e atribui essa ação anticorrosiva à adsorção do BTA na superfície metálica, como mostra a Equação (3) [54]:



A proteção do BTA é portanto, dependente de sua concentração no meio, já que um aumento em na concentração de BTA no meio aquoso desloca o equilíbrio acima para a direita dando um maior grau de cobertura superficial e, portanto, conferindo mais proteção ao metal [54].

Além do cobre, a ação do benzotriazol e de alguns de seus derivados já foi avaliada em aço. Os resultados mostraram uma redução na taxa de corrosão e uma mudança no potencial de corrosão para potenciais mais altos para o corpo de aço na presença de BTA e de seus derivados. A proteção em ambos os sistemas ocorreu devido à adsorção do BTA e de seus derivados na superfície do aço [37].

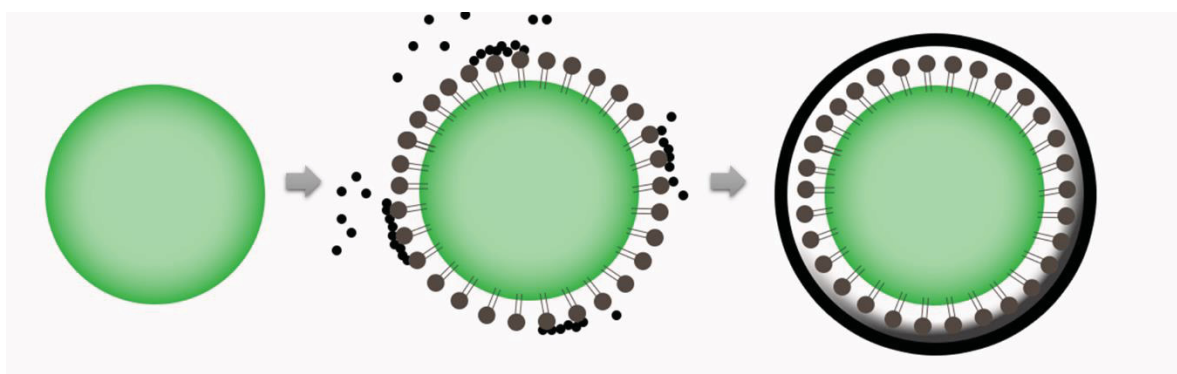
## 2.5 SÍNTESE DE CÁPSULAS PELO MÉTODO DE SOFT-TEMPLATE

Existem inúmeras metodologias para a síntese de cápsulas, dentre as quais uma das mais utilizadas é a síntese via *soft template*. Nessa síntese, utiliza-se um molde “macio” como base para a síntese das cápsulas, o qual pode ser desde uma micela até uma gotícula de uma emulsão estável. Como muitas cápsulas na literatura tem óleo como material de núcleo, é comum utilizar gotículas de uma emulsão do próprio óleo a ser encapsulado como molde para a síntese da cápsula [15]. Entretanto, existem inúmeras formas de formar a parede da cápsula a partir desse molde. Uma



das rotas mais utilizadas, desde os anos 1980, é a polimerização *in-situ*, representada esquematicamente na FIGURA 11. Durante a polimerização *in situ*, emulsões de óleo em água ou água em óleo são produzidas primeiro sob agitação vigorosa ou sonicação de uma mistura líquida bifásica. A substância a ser encapsulada deve ser necessariamente a fase dispersa. Os monômeros e iniciadores utilizados para a construção da parede da cápsula podem ser dissolvidos tanto na fase dispersa como na fase contínua. Como o polímero sintetizado a partir dos monômeros é insolúvel na emulsão, a polimerização geralmente ocorre na superfície das gotículas do material do núcleo ou o polímero resultante se acumula na superfície das gotas, gerando assim microcápsulas com o material do núcleo desejado. Como desvantagem dessa síntese pode-se ressaltar o fato de que é necessário que o polímero seja insolúvel na emulsão e que tenha uma deposição eficiente ao redor da gotícula de emulsão. Caso contrário pode-se formar uma parede irregular, o que diminui a eficiência da encapsulação [15].

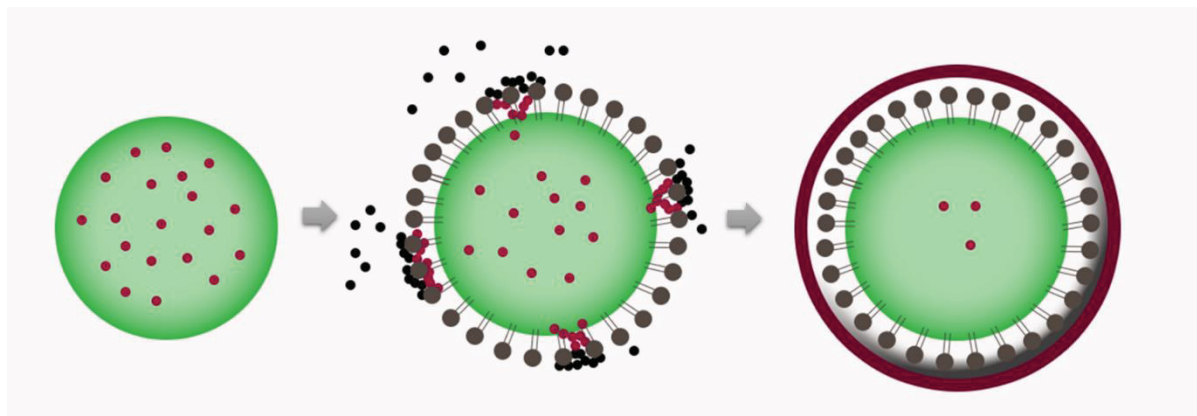
FIGURA 11: ESQUEMA DE SÍNTESE DE CÁPSULAS VIA POLIMERIZAÇÃO IN SITU. FORMA-SE UMA EMULSÃO COM O ÓLEO A SER ENCAPSULADO E EM SEGUIDA ADICIONA-SE O POLÍMERO FORMADOR DE PAREDE, QUE SE ACUMULA AO REDOR DA GOTÍCULA DE EMULSÃO.



FONTE: ADAPTADO DE ZHU, D Y, 2014. [15]

A polimerização interfacial é semelhante à polimerização *in-situ*, porém, os reagentes envolvidos na síntese da parede da cápsula são obtidos de ambas as fases da emulsão, como ilustrado na FIGURA 12. Em geral, o material do núcleo, contendo um tipo de precursor da parede da cápsula, como por exemplo o monômero do polímero a ser formado, é inicialmente emulsionado ou disperso em uma fase contínua. Em seguida, outro precursor, solúvel na fase dispersa é adicionado. A polimerização ocorre imediatamente na interface água/óleo, ou próximo dela, gerando microcápsulas com as gotículas como material do núcleo [15].

FIGURA 12: ESQUEMA DE SÍNTESE DE CÁPSULAS VIA POLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL. FORMA-SE UMA EMULSÃO COM O ÓLEO A SER ENCAPSULADO, CONTENDO UM DOS PRECURSORES; EM SEGUIDA ADICIONA-SE O OUTRO PRECURSOR NA FASE DISPERSA, OCASIONANDO A FORMAÇÃO DA PAREDE NA INTERFACE ÓLEO/ÁGUA.



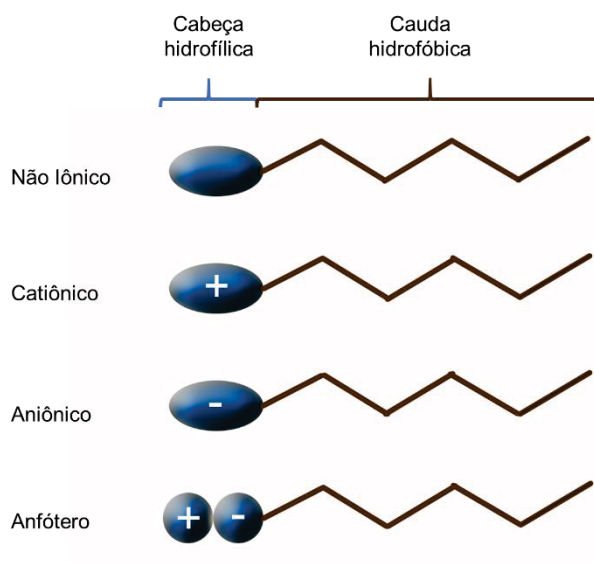
FONTE: ADAPTADO DE ZHU, D Y, 2014. [15]

A polimerização interfacial apresenta algumas vantagens, como encapsulamento rápido, alta eficiência de encapsulação, condições de reação moderadas e requisitos flexíveis relacionados à pureza e quantidade de reagentes. Dessa forma, optou-se por realizar a síntese das cápsulas pela rota *soft template*, associada à polimerização interfacial, utilizando o óleo de linhaça como fase dispersa e água como meio dispersante. Para formação da emulsão de óleo de linhaça em água é necessário, portanto, a utilização de um surfactante.

#### 2.5.1 Possíveis surfactantes para formação de emulsão óleo em água

Surfactantes podem ser definidos, de maneira geral, como materiais que adsorvem preferencialmente em interfaces, como resultado da presença de unidades estruturais hidrofílicas e hidrofóbicas, de modo que essa adsorção geralmente resulta na alteração das propriedades superficiais ou interfaciais do sistema, principalmente da tensão superficial ou interfacial, que geralmente é diminuída. Por esse motivo os surfactantes também podem ser chamados de “tensoativos”. Os surfactantes apresentam, de maneira geral uma estrutura química comum, que consiste, na terminologia “padrão” de surfactantes, em uma “cabeça” hidrofílica, e uma “cauda” hidrofóbica, quando inseridos em água [56], como representado na FIGURA 13.

FIGURA 13: ESTRUTURA SIMPLIFICADA DE UM SURFACTANTE E CLASSIFICAÇÃO DOS SURFACTANTES DE ACORDO COM A CARGA DA PARTE HIDROFÍLICA.



FONTE: ADAPTADO DE BOTT, R. 2014. [56]

Os surfactantes são comumente divididos de acordo com a carga da parte hidrofílica, sendo classificados em não iônicos, catiônicos, aniônicos e anfóteros, como representado na FIGURA 13.

Cada surfactante pode agir de maneira diferente na estabilização de uma emulsão, porém, de maneira geral, sua atuação se dá de modo que a molécula de surfactante se acumule na interface entre os dois líquidos imiscíveis com a porção hidrofóbica orientada para a fase hidrofóbica (óleo) e a porção hidrofílica orientando na fase hidrofílica (água) e o resultado é a diminuição da tensão interfacial entre essas duas fases [57].

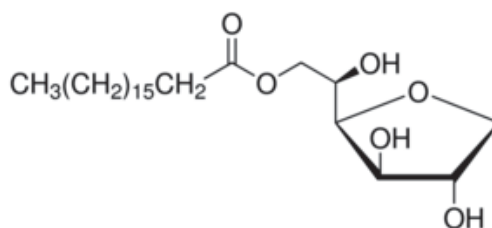
De modo a quantificar ou estimar a potencial atividade de superfície de um surfactante, utiliza-se um método essencialmente empírico, conhecido como Balanço Hidrofílico Lipofílico (HLB ou *hydrophilic lipophilic balance*), o qual relaciona a composição molecular de um surfactante às suas propriedades. O método é empírico e o objetivo é calcular um número que meça o potencial emulsificante, em termos de qualidade e estabilidade da emulsão de um determinado surfactante. O sistema emprega equações empíricas para calcular o número do HLB, normalmente dentro de um intervalo de valores de 0 a 20 em escala arbitrária. Na extremidade alta da escala estão os tensoativos hidrofílicos, que possuem alta solubilidade em água e geralmente atuam como bons agentes solubilizantes, detergentes e estabilizadores para

emulsões de óleo em água; na extremidade inferior estão os surfactantes com baixa solubilidade em água, que atuam como solubilizantes de água em óleos e bons estabilizadores de emulsão de água em óleos. O sistema não é absoluto e serve apenas como indicativo de surfactantes para uma determinada aplicação, não sendo suficiente para determinar o melhor surfactante, de forma que para um estudo completo de estabilidade de emulsões é interessante avaliar diferentes surfactantes com diferentes valores de HLB para obter a emulsão mais estável. Além dos surfactantes isolados, podem ser utilizadas misturas de surfactantes, uma vez que estas com frequência produzem emulsões mais estáveis do que surfactantes isolados com o mesmo HLB nominal [56]. O HLB de uma mistura de surfactantes pode ser calculado de acordo com a Equação (4):

$$HLB_{mix} = y_a \cdot HLB_a + (1 - y_a) \cdot HLB_b \quad (4)$$

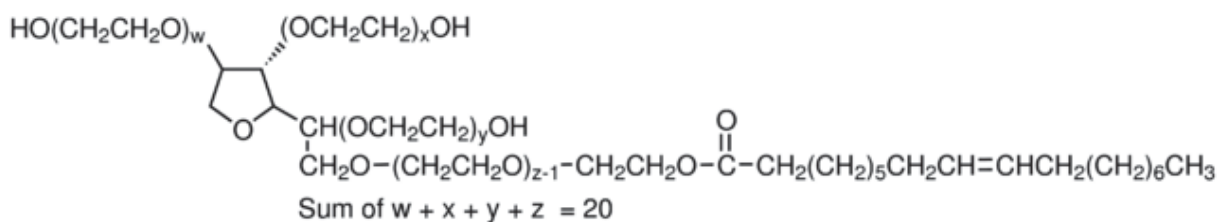
Para síntese das cápsulas via rota polimerização interfacial em *soft template*, utilizando o próprio óleo de linhaça como molde para síntese da cápsula, é necessário, inicialmente, formar uma emulsão estável desse óleo em água. Para isso é necessário o uso de surfactantes. Na literatura estão relatados diversos surfactantes comerciais para o preparo de emulsão de óleo de linhaça e água, tais como as classes de Span® [58], [59] e Tween® [59]. Os Spans e Tweens são uma gama de surfactantes não iônicos suaves que apresentam elevada estabilidade, flexibilidade de formulação além de ampla compatibilidade com diversos tipos de emulsões. Eles são estáveis em ácidos fracos, álcalis e eletrólitos e possuem a grande vantagem de não reagirem com ingredientes ou ativos iônicos. Para este trabalho, dentre a classe de Spans foi selecionado o Span 60, apresentado na FIGURA 14 e com um valor de HLB de 4,7, o que indica que a parte hidrofóbica do surfactante se sobressai à parte hidrofílica; e dentre a classe de Tweens, foi selecionado o Tween 80, apresentado na FIGURA 15, o qual possui um valor de HLB de 15, o que indica que a parte hidrofílica se sobressai à parte hidrofóbica.

FIGURA 14: ESTRUTURA QUÍMICA DO SPAN60.



FONTE: CATÁLOGO DE PRODUTOS ONLINE SIGMA-ALDRICH®. [60]

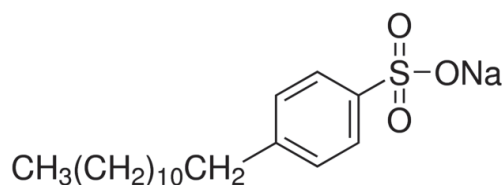
FIGURA 15: ESTRUTURA QUÍMICA DO TWEEN80.



FONTE: CATÁLOGO DE PRODUTOS ONLINE SIGMA-ALDRICH®. [61]

Além dessas duas classes comerciais, diversos trabalhos utilizam o surfactante dodecilbenzeno sulfonato de sódio – SDBS -  $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})$  para síntese química do polipirrol. Os estudos de interação entre o polipirrol e o SDBS mostram grande afinidade do surfactante com o polímero, [46,62]. O trabalho de Campos *et al* [63] afirma ainda que os surfactantes aniônicos favorecem a obtenção de amostras de PPy mais estáveis termicamente, mais condutoras e mais ordenadas cristalograficamente, o que torna o SDBS bastante interessante para esse trabalho. A estrutura do SDBS está representada na FIGURA 16.

FIGURA 16: ESTRUTURA QUÍMICA DO SDBS.



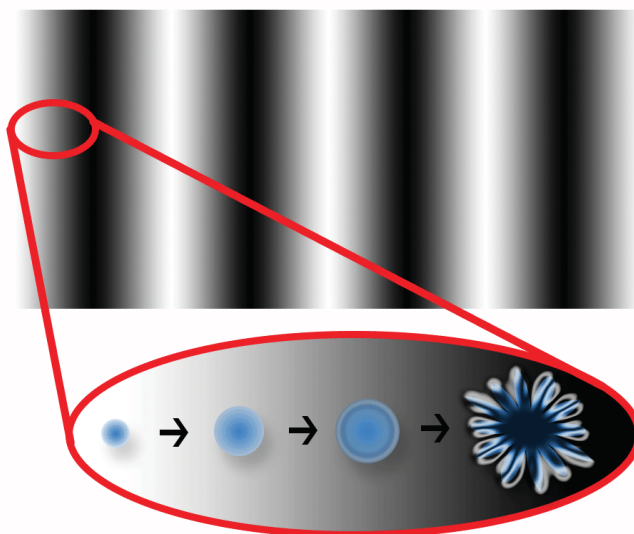
FONTE: CATÁLOGO DE PRODUTOS ONLINE SIGMA-ALDRICH®.[64]

### 2.5.2 Possíveis metodologias para formação de emulsão óleo em água.

Uma emulsão é uma mistura termodinamicamente instável, de modo que para que ocorra sua formação é necessário fornecer energia ao sistema, o que pode ser feito de diversas maneiras diferentes. Para uma emulsão de óleo em água o procedimento mais comumente utilizado é a agitação vigorosa das duas fases, até que seja atingida uma homogeneidade macroscópica. Existem diversas maneiras de promover a agitação da mistura, dentre as quais a mais comum é a agitação mecânica, utilizando-se uma hélice.

Além da homogeneização mecânica, a homogeneização por ultrassom tem sido bastante utilizada na formação de emulsões e nanoemulsões [65–67] e se baseia no fenômeno da cavitação acústica. Quando líquidos são expostos a ondas de ultrassom intensas, essas ondas se propagam através do líquido causando ciclos alternados de alta e baixa pressão. Durante o ciclo de baixa pressão, pequenas “bolhas” de vapor são criadas no líquido e, após atingirem um certo tamanho, elas colapsam, durante o ciclo seguinte de alta pressão, como representado na FIGURA 17. Isso gera turbulências locais capazes de desfazer o filme de óleo em pequenas gotículas. De modo a otimizar esse processo, pode-se utilizar vidrarias especiais com alças, de modo a aumentar a turbulência gerada pelo ultrassom, e para melhorar a dissipação do calor gerado no processo, evitando, por exemplo, o aumento da temperatura.

FIGURA 17: PROCESSO DE CAVITAÇÃO ACÚSTICA DURANTE A PROPAGAÇÃO DE UMA ONDA UNTRASSÔNICA EM UM MEIO FÍSICO. NO DETALHE, SURGIMENTO CRESCIMENTO E IMPLOÇÃO DE UMA CAVIDADE ACÚSTICA, GERANDO TURBULÊNCIA NO LÍQUIDO.



FONTE: O AUTOR, 2019.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 MATERIAIS

O óleo de linhaça, o Span 60<sup>®</sup>, o Tween 80<sup>®</sup>, o dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS), o benzotriazol e o persulfato de amônio foram obtidos da Sigma-Aldrich. O eletrodo utilizado para a deposição dos filmes de polipirrol e de polipirrol contendo cápsulas foi o eletrodo de óxido de índio-titânio (ITO). Os substratos metálicos usados para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica são de aço AISI 1020 com dimensões aproximadas de 1cm x 1cm x 1mm.

A descrição dos métodos utilizados ao longo desse trabalho será subdividida em quatro etapas para facilitar a compreensão. A primeira será a formação e estudo da estabilidade da emulsão de óleo de linhaça em água, utilizando diversos surfactantes, emulsão esta que será o molde para a formação da cápsula. A segunda será a síntese das cápsulas através da rota de *soft template* com polimerização interfacial. A terceira trata das caracterizações feitas para as cápsulas formadas. A quarta e última sessão trata da verificação e validação do funcionamento das cápsulas de acordo com o que foi proposto teoricamente na sessão 2.6.

#### 3.2 FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DA EMULSÃO

A emulsão de óleo de linhaça em água foi preparada pela adição de 3%(v/v) de óleo de linhaça em água, utilizando-se diversos surfactantes, listados na TABELA 2 abaixo, com seus respectivos valores de HLB (*hydrophilic lipophilic balance*) e concentrações estudadas.

TABELA 2: SURFACTANTES UTILIZADOS NO PREPARO DA EMULSÃO, SEUS VALORES DE HLB E SUAS RESPECTIVAS CONCENTRAÇÕES EM mmol L<sup>-1</sup>, E EM PORCENTAGEM MÁSSICA OU PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA.

Surfactante	HLB	C (mmol L <sup>-1</sup> )	% (m/V)	% (V/V)
Span 60 <sup>®</sup>	4,7	5,8	0,25 [58]	
Tween80 <sup>®</sup>	15	4,5	-	0,25
SDBS	19,9	20 [62]	0,7	

FONTE: O AUTOR, 2019.



A emulsão de Span 60 foi preparada misturando-se 52,5 mg de Span 60 a 630  $\mu\text{L}$  de óleo de linhaça e completando-se com água de forma que o volume final fosse igual a 21 mL. Os componentes foram adicionados à uma vidraria com alças, ilustrada na FIGURA 18, indicada para formação de emulsão utilizando-se ultrassom. A emulsão foi então submetida à 10 ciclos de 1 minuto em sonda ultrassônica Vibracell®, com frequência de 120 kHz e amplitude de 60%. Uma mudança na amplitude do ultrassom gera uma alteração na potência do equipamento, ou seja, na quantidade de energia entregue por unidade de tempo. A amplitude utilizada, 60%, corresponde a uma potência de cerca de 14 W, sendo que cada ciclo de 1 minuto fornece cerca de 830 J de energia. `

FIGURA 18: VIDRARIA COM ALÇAS UTILIZADA PARA OTIMIZAR A TURBULÊNCIA E DISSIPAR CALOR DURANTE A FORMAÇÃO DA EMULSÃO USANDO ULTRASSOM.



FONTE: O AUTOR, 2019.

As demais emulsões foram preparadas de maneira semelhante: para a emulsão de Tween 80 adicionou-se um volume de 52,5  $\mu\text{L}$  de surfactante à fase óleo, e no caso do SDBS utilizou-se uma massa de 348,5  $\mu\text{g}$  de surfactante. Em todos os experimentos utilizou-se o mesmo volume de óleo (630  $\mu\text{L}$ ) e manteve-se o volume total (21 mL). Realizou-se o acompanhamento microscópico da formação da emulsão através da observação em um microscópio óptico Nikon® modelo Alphaphot-2 YS2, utilizando-se o software gratuito Micam® para registrar imagens de alíquotas após o primeiro, quinto e décimo ciclo de ultrassom.

Além dos surfactantes isolados, optou-se por utilizar uma combinação de surfactantes, de modo a tentar otimizar a estabilidade da emulsão e a síntese das cápsulas. Foi estudada a combinação do Tween80 com o SDBS, apresentada na

TABELA 3, com as respectivas quantidades utilizadas e o valor de HLB da mistura, calculada pela Equação (4) [56].

TABELA 3: MISTURA DE SURFACTANTES UTILIZADA NO ESTUDO DE ESTABILIDADE DA EMULSÃO.

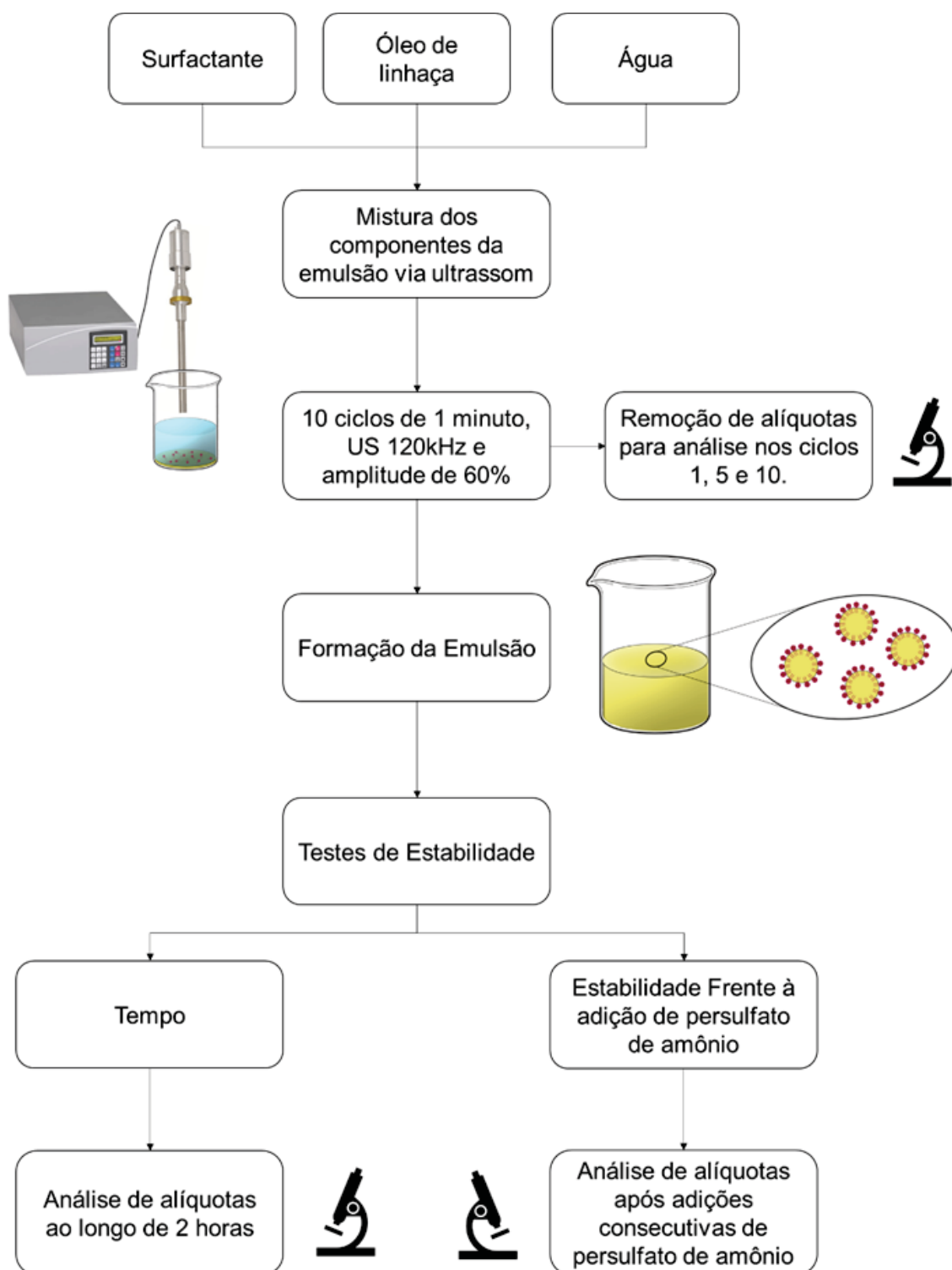
Surfactante <sub>1</sub>	HLB <sub>1</sub>	% (V/V)	Surfactante <sub>2</sub>	HLB <sub>2</sub>	% (m/V)	HLB <sub>mix</sub>
<b>Tween 80®</b>	15	0,25%	<b>SDBS</b>	19,9	0,01%	15,2

FONTE: O AUTOR, 2019.

Após a formação das emulsões realizou-se um estudo de estabilidade das emulsões, também com o auxílio do microscópio óptico Nikon® modelo Alphaphot-2 YS2, utilizando-se o software gratuito Micam® para registrar imagens. O estudo foi feito através da observação no microscópio óptico de alíquotas das emulsões ao longo do tempo 10, 20, 30, 60, 90 e 120 minutos após sua formação. Além disso, estudou-se a estabilidade da emulsão frente a adição do agente oxidante persulfato de amônio, também através da observação das características macroscópicas e microscópicas da emulsão após a adição de cinco alíquotas de 200 µL de solução de persulfato de amônio 0,1 mol L<sup>-1</sup> à emulsão. A finalidade desse experimentos é verificar se há influência do agente oxidante na estabilidade da emulsão pois, caso haja uma perda de estabilidade durante a síntese isso pode prejudicar ou até mesmo impedir a formação das cápsulas, uma vez que o agente oxidante que promove a polimerização química do monômero pirrol e a consequente formação da parede das cápsulas. Os procedimentos de formação e dos estudos da estabilidade da emulsão estão resumidos no fluxograma apresentado na FIGURA 19.

Posteriormente, as imagens obtidas de microscopia óptica foram analisadas utilizando-se o software gratuito ImageJ®, de modo a obter a distribuição de tamanhos das gotículas de emulsão. Obteve-se a distribuição de tamanhos de três imagens representativas de microscopia ótica, com uma contagem total mínima de 150 gotículas. Esses dados foram analisados e realizou-se o cálculo do tamanho médio das gotículas de emulsão para cada situação estudada utilizando-se o software Microsoft Excel®. Para todos os testes realizados, além do tamanho médio das partículas, foram calculados o desvio padrão e o erro amostral. O procedimento detalhado da análise das imagens de microscopia ótica está apresentado no APENDICE 1.

FIGURA 19: FLUXOGRAMA CONTENDO AS ETAPAS DE PREPARAÇÃO E ANÁLISE DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES.



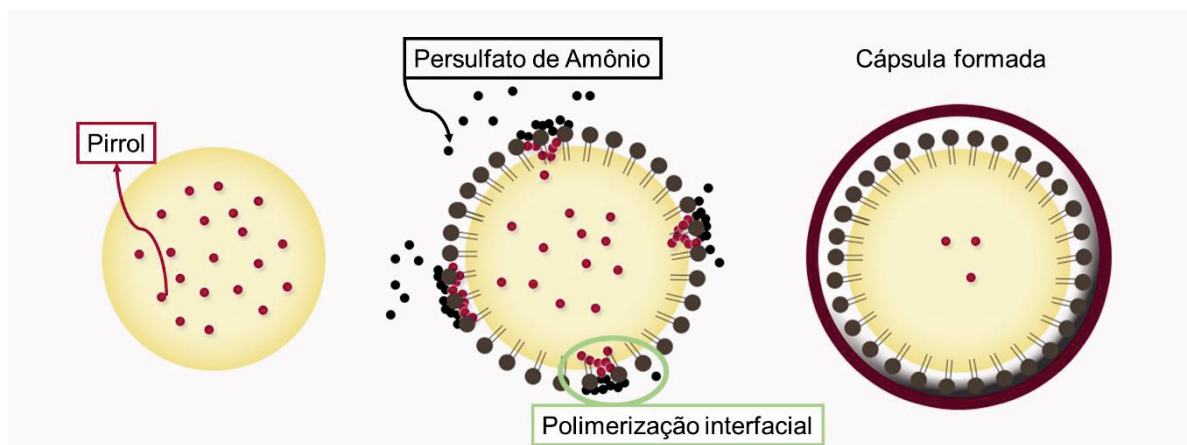
FONTE: O AUTOR, 2019.

### 3.3 SÍNTESE DAS CÁPSULAS

Para as emulsões que apresentaram estabilidade satisfatória no estudo anterior, seguiu-se com a síntese das cápsulas. Inicialmente foi feita a síntese de cápsulas cujo núcleo é composto apenas por óleo de linhaça, sem a adição de benzotriazol. Para essa síntese, um volume de 102  $\mu\text{L}$  de monômero pirrol foi adicionado à fase óleo antes da formação da emulsão, o qual resulta em uma concentração final de 72  $\text{mmol L}^{-1}$  de monômero em relação ao volume final da emulsão, de 21mL.

O polipirrol foi então sintetizado quimicamente através da adição de persulfato de amônio, de modo a formar a parede da cápsula, através da polimerização interfacial [15], conforme ilustra a FIGURA 20.

FIGURA 20: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FIPOLIMERIZAÇÃO INTERFACIAL PARA O SISTEMA ESTUDADO.



FONTE: O AUTOR, 2019.

A adição de persulfato de amônio foi feita em alíquotas de 100 $\mu\text{L}$  a partir de uma solução mãe de concentração igual a 0,1  $\text{mol L}^{-1}$ , até ser observada a mudança de coloração da emulsão de branco leitoso para preto, cor característica do polipirrol.

Para a síntese de cápsulas com núcleo composto por óleo de linhaça e benzotriazol, adicionou-se o benzotriazol na fase óleo, antes da formação da emulsão, em duas quantidades distintas: 5  $\text{g L}^{-1}$  e 10  $\text{g L}^{-1}$ , calculadas em relação ao volume total da emulsão, de 21 mL. Após a formação da emulsão, o procedimento de síntese foi idêntico ao anterior.

Após as sínteses, 1mL de cada amostra foi seca em estufa (Sterilifer Modelo SX 1.3 DTME) a 100°C por uma hora e pesou-se a massa final com o objetivo de determinar o teor de sólidos aproximado.

Para realização das análises de maneira geral, as cápsulas foram previamente diluídas em relação à solução de síntese na razão de 1:25 e filtradas para remoção de quaisquer aglomerados, utilizando-se o sistema mostrado na FIGURA 21. Como meio filtrante foi utilizada a malha de aço, recortada com um diâmetro de 1,1 cm, e inserida em um filtro de seringa, cuja parte inferior foi conectada a um suporte e acoplado a um erlenmeyer com saída para o ar. A malha de aço possui orifícios que permitem a passagem de cápsulas com um diâmetro máximo de 30 µm, como é possível observar pela imagem de MEV na FIGURA 21 à direita. Dessa forma, aglomerados com tamanho superior a 30 µm serão retidos pela malha, garantindo uma maior uniformidade de tamanho para as caracterizações subsequentes.

FIGURA 21: ESQUERDA: SISTEMA DE FILTRAÇÃO UTILIZADO DESMONTADO. CENTRO: SISTEMA DE FILTRAÇÃO MONTADO. DIREITA: MEV DA MALHA DE AÇO, MEIO FILTRANTE UTILIZADO PARA REMOÇÃO DE POSSÍVEIS AGLOMERADOS DE CÁPSULAS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

### 3.4 CARACTERIZAÇÕES DAS CÁPSULAS

#### 3.4.1 Estudos espectroscópicos e morfológicos

As cápsulas sintetizadas tiveram sua estrutura analisadas por FTIR, comparando-se os resultados com os espectros do polipirrol puro e do óleo de linhaça puro, utilizando-se equipamento Bomen Hartman®, com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. O

polipirrol e as cápsulas foram analisados em pastilhas de brometo do potássio (KBr) e o óleo de linhaça foi analisado em pastilha de fluoreto de cálcio ( $\text{CaF}_2$ ), de modo a realizar a análise com o óleo líquido.

Para algumas amostras foi realizada também a caracterização por espectroscopia de UV-Vis. O espectrofotômetro utilizado foi o modelo Cary60 da Agilent Technologies®.

A morfologia das cápsulas foi observada através das técnicas de microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Para as análises das cápsulas por microscopia óptica utilizou-se o microscópio Olympus® modelo BX51, disponibilizado pelo Centro de Tecnologias Avançadas em Fluorescência (CTAF), no setor de ciências biológicas da UFPR. Para as análises de microscopia eletrônica de transmissão foi utilizado o microscópio JEOL JEM 1200EX-II, disponível no centro de microscopia eletrônica (CME) da UFPR.

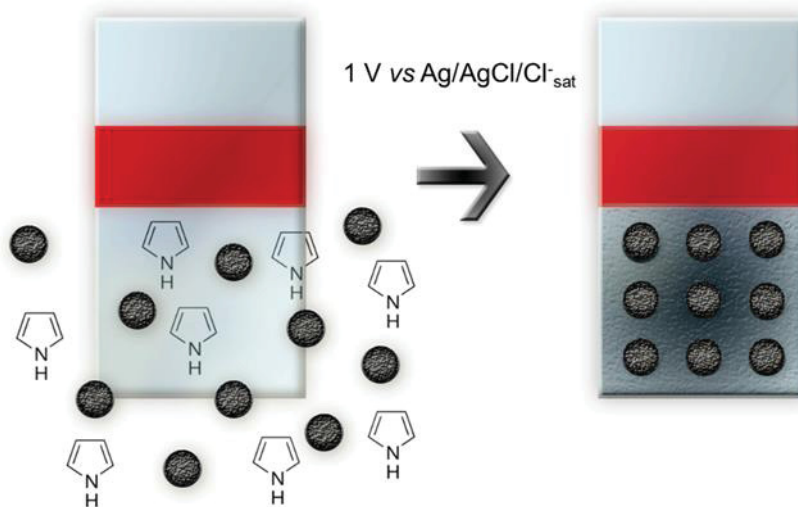
### 3.5 ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTÍMULO-RESPONSIVAS

#### 3.5.1 Estudos da liberação de benzotriazol por estímulo eletroquímico

Com o objetivo de realizar o estudo de liberação do material de núcleo da cápsula com controle de potencial, fez-se necessária a imobilização das mesmas em um eletrodo. Com essa finalidade, foram feitos testes de deposição eletroquímica de um filme de polipirrol na presença das cápsulas, de modo que as mesmas sejam incorporadas ao filme durante sua formação. Para deposição utilizou-se o método de cronoamperometria, com um eletrodo de óxido de índio-estanho (ITO) atuando como eletrodo de trabalho, com potencial de deposição de +1,0 V e área de deposição aproximada de  $0,5\text{cm}^2$ , como ilustrado na FIGURA 22. Como contra eletrodo utilizou-se um fio de platina e como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de prata cloreto de prata ( $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ ). A solução de síntese eletroquímica foi preparada com uma concentração de  $25\text{ mmol L}^{-1}$  de pirrol e  $10\text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ , que atua como contra íon. Utilizou-se um volume de 10 mL de dispersão de cápsulas, previamente diluídas e filtradas, para um volume total de 25 mL. Para fins de comparação, também foram preparados filmes de PPy na ausência de cápsulas. A carga depositada foi mantida constante em  $100\text{ mC cm}^{-2}$  para todas as deposições realizadas.



FIGURA 22: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO ELTRODO DE TRABALHO UTILIZADO PARA IMOBILIZAÇÃO DAS CÁPSULAS, BEM COMO DO PROCESSO DE IMOBILIZAÇÃO PELA DEPOSIÇÃO ELETROQUÍMICA DE UM FILME DE PPy.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Após sua formação, os filmes apenas de PPy e os filmes de PPy contendo cápsulas, denominados PPy-CP, foram analisados por voltametria cíclica (VC) em solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ . Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados no potenciostato AutoLab®. Os filmes também foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS). O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o modelo TESCAN VEGA3 LMU, com detector de elétrons secundários e tensão de 10 kV, disponível no centro de microscopia eletrônica da UFPR. As análises de EDS foram feitas com espectrofotômetro de raios X da Oxford Instruments® com detector SDD, acoplado ao microscópio TESCAN VEGA3 LMU, com tensão de 7 kV, ambos disponíveis no centro de microscopia eletrônica da UFPR.

Como o SDBS atua na orientação das cadeias do polipirrol, optou-se por utilizá-lo também na solução de deposição eletroquímica e comparar os eletrodos preparados na presença e ausência de SDBS. A solução de síntese eletroquímica contendo SDBS é composta por  $25 \text{ mmol L}^{-1}$  de pirrol,  $10 \text{ mmol L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$ , 10mL de cápsulas, previamente diluídas e filtradas, e  $20 \text{ mmol L}^{-1}$  de SDBS, para um volume total de 25 mL. Os filmes contendo SDBS foram analisados por voltametria cíclica e MEV.

Após a imobilização das cápsulas no eletrodo foram feitos os testes de liberação controlada por aplicação de potencial. Os eletrodos com cápsulas

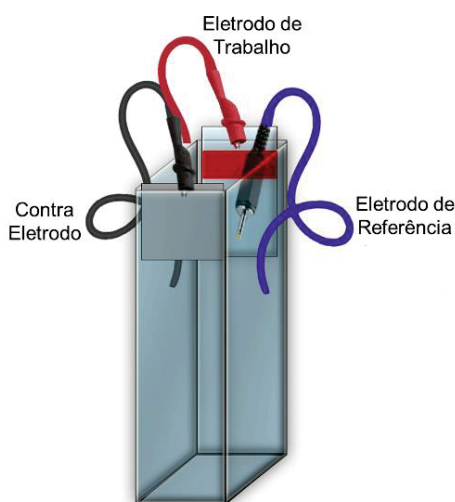


imobilizadas foram introduzidos em uma cubeta de quartzo, no interior de um espectrofotômetro de UV-Vis (modelo Cary60 da Agilent Technologies®), como eletrodo de trabalho. Uma placa de platina também foi introduzida à cubeta para atuar como contra eletrodo, bem como um eletrodo de referência do tipo Ag/AgCl, como mostra a FIGURA 23. O eletrólito utilizado para a liberação também foi  $\text{NaNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . Os eletrodos foram conectados ao potenciostato AutoLab® e então realizou-se o estudo de liberação ao longo do tempo para três potenciais distintos:

- +0,3V: o polipirrol se encontra em sua forma oxidada.
- -0,5V: o polipirrol se encontra em sua forma reduzida.
- OCP (*open circuit potencial*): no potencial de circuito aberto não há aplicação direta de potencial. Pode-se dizer que é o potencial de equilíbrio do sistema.

Para cada um dos potenciais citados observou-se o aumento na banda de absorção em 260 nm, referente à absorção do benzotriazol, ao longo de duas horas. Foi feita uma curva de calibração da absorbância do benzotriazol em função da concentração, de modo a obter a concentração liberada no meio.

FIGURA 23: REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CÉLULA ELETROQUÍMICA MONTADA EM CUBETA DE QUARTZO NO INTERIOR DE ESPECTOFOTÔMETRO DE UV-VIS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

### 3.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

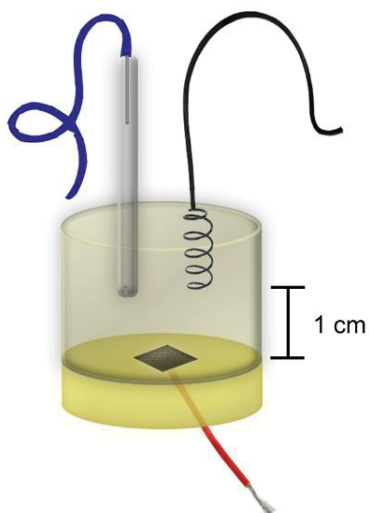
A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada para avaliar a performance das cápsulas em um sistema de proteção à corrosão. Os estudos de EIS foram realizados no potenciostato IVIUMSTAT® com modo de impedância acoplado, empregando célula eletroquímica convencional de três eletrodos, utilizando-se como contra eletrodo um fio de platina e como eletrodo de referência Ag/AgCl/Cl<sup>-</sup><sub>sat</sub>. A variação de frequência foi de 100 kHz a 10 mHz, com amplitude de perturbação de 10 mV. O potencial DC aplicado foi determinado após acompanhamento do potencial de circuito aberto (OCP) após 30 minutos. As análises foram acompanhadas ao longo de uma semana.

O eletrodo de trabalho consiste em uma chapa metálica feita de aço AISI1020, de área aproximada de 1 cm<sup>2</sup> soldada a um contato elétrico e embutida em resina epoxídica. As chapas foram lixadas e polidas em lixa d'água de carvão de silício, de meshs 500, 800 e 1200, e posteriormente limpas com etanol e água ultrapura.

Foram preparadas três amostras distintas: a primeira consiste apenas na chapa metálica lixada e polida, utilizada como branco; na segunda amostra a chapa de aço foi recoberta com um filme de PPy, de modo a analisar a ação do polímero condutor isolado; e na terceira amostra, depositou-se um filme de PPy na presença de cápsulas preparadas com óleo de linhaça e benzotriazol na concentração de 10 g L<sup>-1</sup>, de modo a analisar a eficácia das cápsulas na proteção à corrosão. Os filmes foram depositados com carga fixa de 250 mC cm<sup>-2</sup>, de modo a promover total recobrimento do metal.

Um reservatório de fita adesiva foi feito ao redor do eletrodo de trabalho, de modo a conter a solução salina, utilizada como meio corrosivo, composta por NaCl com concentração de 0,6 mol L<sup>-1</sup>, resultando em uma célula eletroquímica como a indicada na FIGURA 24. Utilizou-se um volume fixo de 15 mL de solução salina e os eletrodos auxiliares foram posicionados sempre a 1 cm da placa de metal, também como indicado na FIGURA 24.

FIGURA 24: CÉLULA ELETROQUÍMICA UTILIZADA NOS TESTES DE APLICAÇÃO DIRETA



FONTE: O AUTOR, 2019.

Adicionalmente, a aparência macroscópica dos eletrodos foi avaliada antes da imersão na solução salina e após 7 dias de imersão.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 FORMAÇÃO E ESTABILIDADE DA EMULSÃO

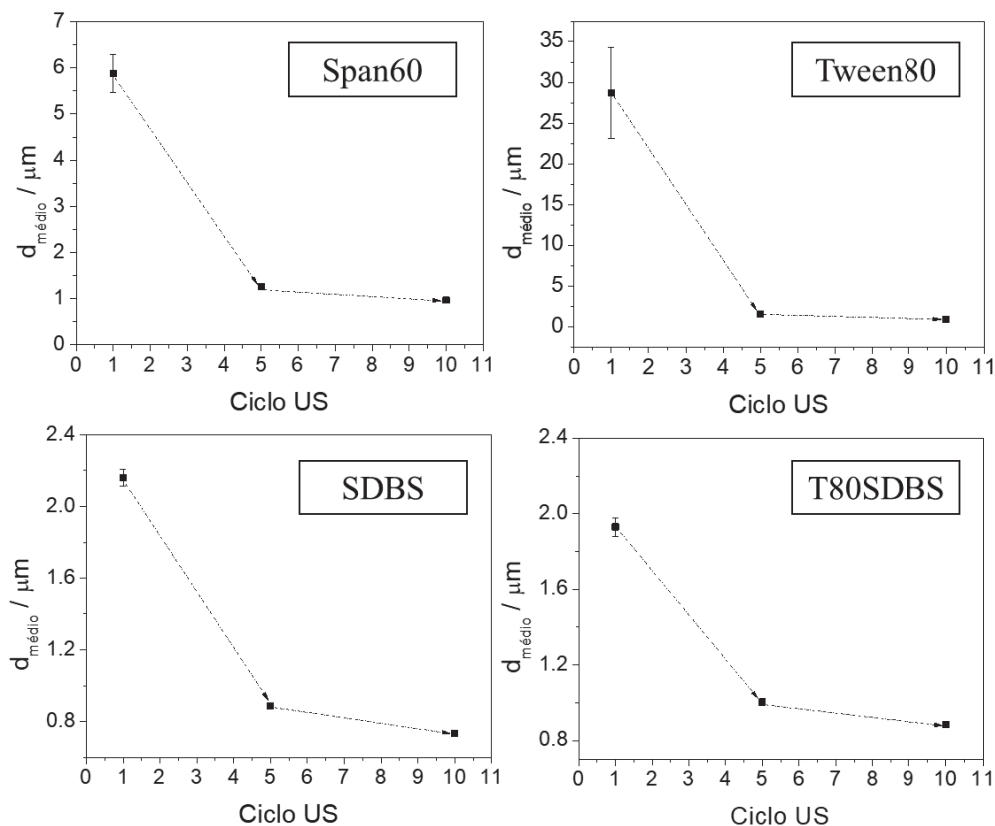
A seguir são apresentados os resultados de formação e estabilidade da emulsão para todos os surfactantes apresentados na TABELA 2 e para a mistura de surfactantes apresentada na TABELA 3. Os resultados foram subdivididos em três categorias, para facilitar o entendimento: Formação das emulsões, estabilidade da emulsão ao longo do tempo, e estabilidade da emulsão frente à adição de persulfato de amônio.

#### 4.1.1 Formação das emulsões

Além do acompanhamento da homogeneização macroscópica que acompanha a formação da emulsão entre água e óleo, a investigação microscópica da mudança na distribuição de tamanho da gotícula de emulsão durante sua formação auxilia na compreensão da eficiência do surfactante [68]. Dessa forma, foi observada a aparência macroscópica das emulsões ao longo de sua formação, bem como foram observadas alíquotas no microscópio ótico, de maneira a obter um panorama mais completo da atuação dos surfactantes no meio.

Utilizou-se a ausência de óleo livre visível a olho nu na superfície da emulsão como critério para classificar a emulsão como completamente formada. Para os surfactantes não iônicos Span60® e Tween80® a completa formação da emulsão só ocorreu após o 5º ciclo de US. Para o surfactante aniônico SDBS, bem como para a mistura de Tween80 e SDBS, observou-se a completa formação da emulsão logo no primeiro ciclo de US. Porém, independentemente do surfactante utilizado, o aspecto macroscópico final da emulsão após os 10 ciclos de ultrassom foi sempre o mesmo. Além da observação macroscópica, realizou-se o acompanhamento microscópico do diâmetro médios das gotículas de emulsão formadas, cujos resultados de estão resumidos na FIGURA 25. O procedimento completo de obtenção dos diâmetros médios das gotículas de emulsão a partir das imagens de microscopia ótica está descrito detalhadamente no APÊNDICE 1.

FIGURA 25: EVOLUÇÃO DE TAMANHO DAS GOTÍCULAS DE EMULSÃO EM RELAÇÃO AO NÚMERO DE CICLOS DE 1 MINUTO DE ULTRASSOM, COM AMPLITUDE DE 60%. S/N=3.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Os gráficos apresentados na FIGURA 25, mostram a variação do diâmetro das gotículas de emulsão em relação ao número de ciclos de ultrassom (1 minuto, amplitude de 60%). É possível observar que, para todas as emulsões formadas, após o 5º ciclo de US, não há uma alteração significativa no tamanho das partículas e todas as emulsões já apresentam gotículas com tamanho inferior a  $2\mu\text{m}$ . Entretanto, as emulsões preparadas com SDBS e com Tween80® e SDBS (T80+SDBS) já apresentam gotículas com diâmetros inferiores a  $2\mu\text{m}$  desde o primeiro ciclo, o que indica que a presença do SDBS facilita a formação da emulsão, tanto quando isolado como quando em associação com o Tween80®. Esse comportamento pode ser explicado pelo elevado valor de HLB do SDBS. Quanto maior o valor de HLB de um surfactante maior é seu caráter hidrofílico, o que permite que esse surfactante seja mais estável no meio dispersante (água) e atue como um bom estabilizador para a emulsão de óleo em água.

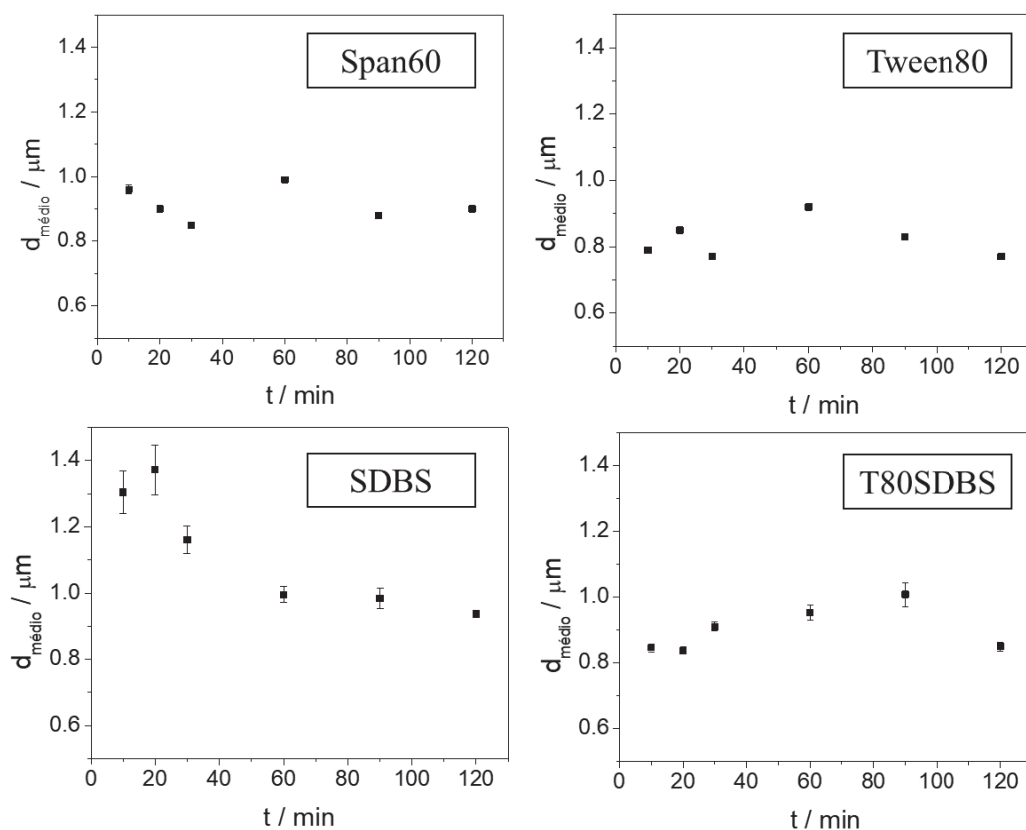
De maneira geral, o surfactante SDBS apresentou-se como o mais eficiente na formação da emulsão. Além disso, nota-se que, mesmo em baixas quantidades

(0,01% m/V), o SDBS facilitou a formação da emulsão de Tween80 na mistura T80+SDBS.

#### 4.1.2 Estabilidade da emulsão ao longo do tempo

A partir dos resultados de estabilidade das emulsões ao longo do tempo, mostrados na FIGURA 26, percebe-se que para todas as emulsões estudadas os tamanhos das gotículas se mantiveram em uma faixa fixa, sem alterações drásticas. Não foi observado um aumento significativo do tamanho das gotículas durante as duas horas em que o estudo foi feito. A variação de tamanho observada entre um tempo e outro pode ser atribuída a aquisição de imagens de diferentes regiões da emulsão. Dessa forma, dependendo da área observada, o tamanho varia, mas, sempre se mantém dentro de uma faixa estreita de tamanhos.

FIGURA 26: EVOLUÇÃO DE TAMANHO DAS GOTÍCULAS DE EMULSÃO AO LONGO DO TEMPO. S/N=3.



FONTE: O AUTOR, 2019.

A FIGURA 26 mostra que, para a emulsão de Span60, os tamanhos das gotículas de emulsão ficaram entre 0,8  $\mu\text{m}$  e 1,1  $\mu\text{m}$ . Para o Tween80, obtiveram-se gotículas de tamanho médio entre 0,7 $\mu\text{m}$  e 1,0  $\mu\text{m}$ . Para o surfactante aniônico SDBS foram obtidas gotículas ligeiramente maiores, entre 1,0  $\mu\text{m}$  e 1,5  $\mu\text{m}$ , com um erro amostral maior. Isso ocorre pois, no caso da emulsão de SDBS, há a presença de gotículas de tamanho muito pequeno, as quais não se pode medir com precisão no microscópio ótico utilizado. Logo, os valores apresentados são das gotículas que se pôde medir com precisão, mas supõe-se que o tamanho médio real seja inferior a 1 $\mu\text{m}$ . Para a emulsão preparada com a mistura de Tween80® e SDBS, aqui denominada T80+SDBS, a faixa de tamanhos ficou entre 0,8  $\mu\text{m}$  e 1,0  $\mu\text{m}$ , semelhante à emulsão de Tween80.

As emulsões foram ainda mantidas sob observação a olho nu durante dez dias, e nenhuma alteração no aspecto macroscópico das emulsões foi observado, o que indica que todas possuem estabilidade suficiente ao longo do tempo.

#### 4.1.3 Estabilidade frente às adições de persulfato de amônio

Os testes de estabilidade da emulsão frente à adição de persulfato de amônio (PA) tiveram por objetivo testar se haveria algum efeito de perda de estabilidade causado pelo agente oxidante formador da parede da cápsula e, assim, verificando se a emulsão apresenta estabilidade suficiente para promover a síntese química do polipirrol e a formação da parede da cápsula.

A emulsão preparada com o surfactante Span60 não apresentou resultados satisfatórios de estabilidade frente à adição do agente oxidante, como apresentado a seguir e, portanto, o Span60 não foi utilizado para sintetizar as cápsulas propostas.

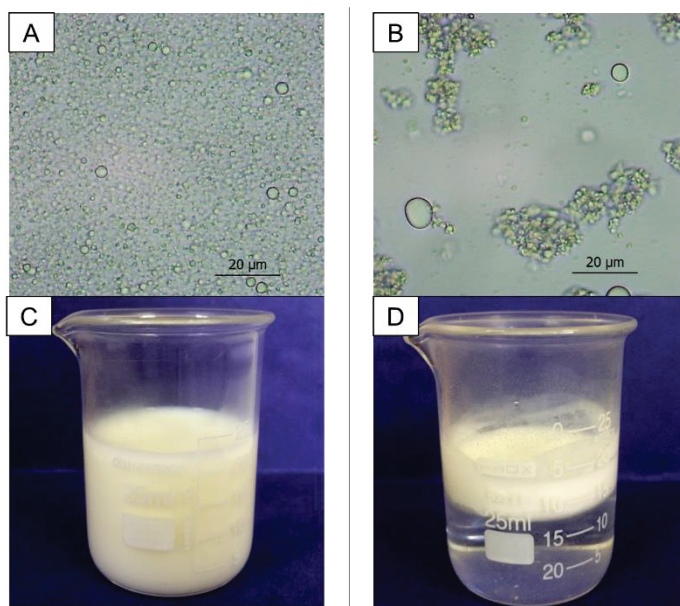
Na FIGURA 27 pode-se perceber a perda de estabilidade da emulsão de Span60 frente à adição de 5 alíquotas de 200 $\mu\text{L}$  de PA, vista tanto no aspecto microscópico pela formação de agregados (FIGURA 27 A e B) quanto no aspecto macroscópico, pela separação de fase (FIGURA 27 C e D). A mudança de aspecto microscópico da emulsão indica que a perda de estabilidade se dá pelo processo de floculação e, o aspecto macroscópico indica uma posterior cremação. A floculação é um processo de perda de estabilidade que ocorre quando não existem forças repulsivas suficientes entre as gotículas para mantê-las a uma distância onde as



interações de Van der Waals são fracas [57]. A FIGURA 27 B mostra que as gotículas se agregam, mas não se observa um aumento significativo do tamanho das mesmas, indicando que o principal processo de desestabilização é a floculação e que a resistência interfacial das gotículas é suficiente para evitar a coagulação [69], de forma que não se observa a formação de um filme de óleo, mesmo após diversos dias. Concomitantemente à floculação, observa-se o processo de cremação, no qual ocorre uma separação de fases por diferença de densidade, como mostra a FIGURA 27 D. Esse processo simultâneo de floculação/cremação ocorre, portanto, devido a colisão entre gotículas de emulsão em movimento Browniano, formando agregados (flocos) que em seguida sofrem cremação devido à diferença de densidade entre os flocos e o meio aquoso [70]. Uma possível explicação para essa perda de estabilidade é a alteração da força iônica do meio promovida pela adição do persulfato de amônio. A adição do PA pode ter vários efeitos na emulsão de Span60, porém, considera-se que o fator determinante para a desestabilização da emulsão de Span60 é o próprio caráter do surfactante, que é pouco hidrofílico, devido ao seu baixo valor de HLB (4,7). A presença de um soluto inorgânico solúvel, como é o caso do PA, pode aumentar a tensão interfacial da fase aquosa. Isso ocorre pois as forças atrativas entre o solvente e o soluto são maiores do que as forças atrativas solvente-solvente, o que faz com que as moléculas do soluto migrem para o interior do solvente [71]. Isso, aliado ao baixo caráter hidrofílico do Span60® pode resultar na migração de parte das moléculas de surfactante para a interface com o ar, o que faz com que menos moléculas de surfactante estejam disponíveis para a estabilização da emulsão, resultando na perda da estabilidade observada.

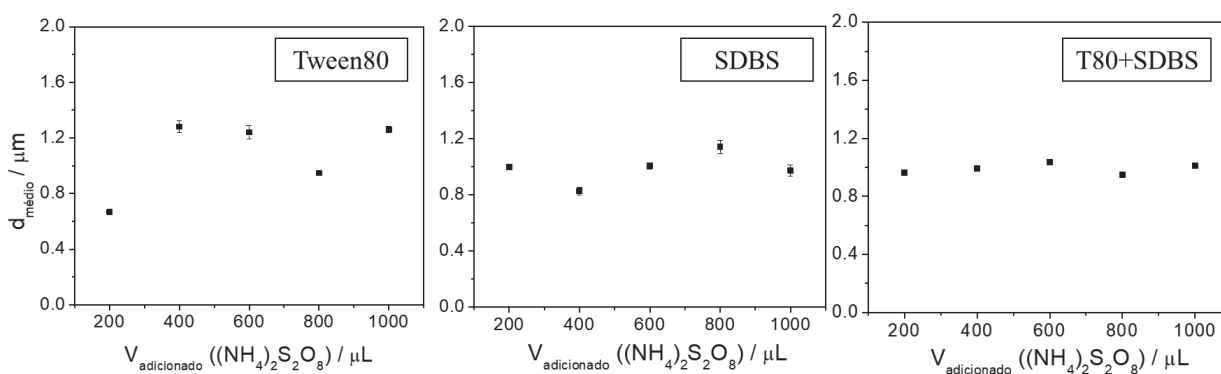
O Tween80, bem como o SDBS e a mistura desses dois surfactantes, apresentou uma estabilidade satisfatória frente à adição de persulfato de PA, sem alterações significativas nos diâmetros das gotículas de emulsão ao longo das adições, como mostra a FIGURA 28, e não foram observadas alterações na aparência macroscópica das emulsões. Essas três emulsões, portanto, foram utilizadas para síntese das cápsulas.

FIGURA 27: DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO DE SPAN 60 COM A ADIÇÃO DE PA. A) EMULSÃO LOGO APÓS O 10º CICLO DE US. B) COMPLETA DESESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO APÓS A ADIÇÃO DE 5 ALÍQUOTAS DE 200µL DE PA. C) VISÃO MACROSCÓPICA DA EMULSÃO APÓS O 10º CICLO; D) SEPARAÇÃO DE FASES APÓS DESESTABILIZAÇÃO.



FONTE: O AUTOR, 2019.

FIGURA 28: RESULTADO DO ESTUDO DE ESTABILIDADE DAS EMULSÕES DE TWEEN 80, SDBS E DA MISTURA T80+SDBS FRENTE À ADIÇÃO DE PA



FONTE: O AUTOR, 2019.

Como conclusão parcial do estudo de formação e estabilidade das emulsões, entende-se que o Tween80® e o Span60® não se mostraram tão eficazes na formação da emulsão, sendo necessários um número maior (5 ciclos) de ciclos de ultrassom para sua completa formação, quando comparados SDBS e à mistura de Tween80® e SDBS (1 ciclo). O Tween80®, entretanto, apresentou estabilidade satisfatória tanto ao longo do tempo quanto frente à adição de PA e pode ser utilizado na síntese das cápsulas. O Span60®, como não apresentou estabilidade suficiente à adição de PA,

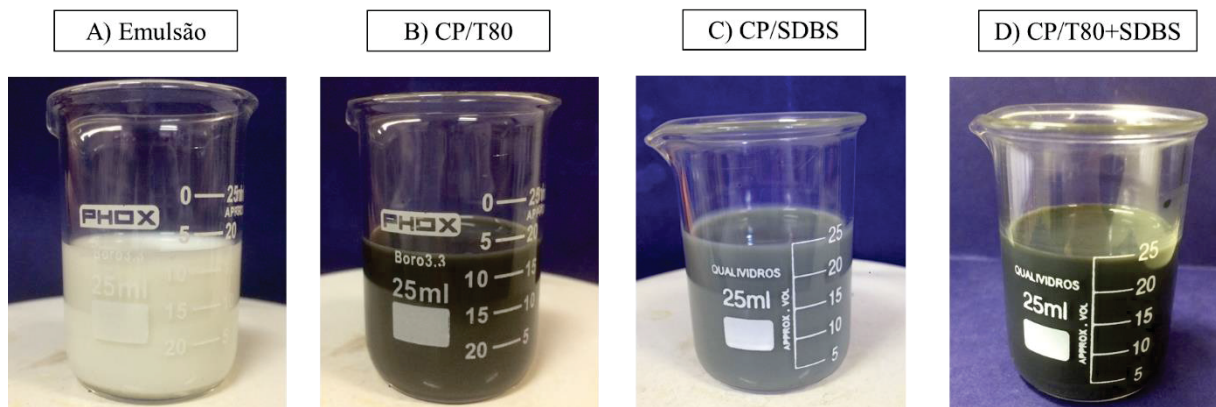
não é indicado para a síntese através da metodologia proposta. O SDBS apresenta grande eficácia na formação da emulsão entre óleo de linhaça e água, bem como uma excelente estabilidade tanto ao longo do tempo quanto frente à adição de PA, não mostrando alterações significativas tanto a nível macroscópico como a nível microscópico. A mistura de Tween80® e SDBS também se mostrou eficaz no preparo da emulsão, bem como apresentou estabilidade satisfatória nos dois testes apresentados. Dessa forma, para a etapa de síntese são recomendados os surfactantes Tween80®, SDBS e a mistura de Tween80® e SDBS, denominada T80+SDBS.

#### 4.2 CÁPSULAS OL+PPY

Inicialmente realizou-se a síntese de cápsulas apenas com óleo de linhaça como material de núcleo e PPy como material de parede utilizando-se o Tween80®, o SDBS e a mistura T80+SDBS como surfactantes na etapa de preparação das emulsões. A partir do estudo das características dessas cápsulas será determinado o melhor surfactante para a formação das mesmas e, com esse surfactante, será feita a síntese com benzotriazol.

A síntese das cápsulas foi realizada pela adição de alíquotas de persulfato de amônio até a alteração da cor da emulsão de branco leitoso para cinza chumbo/preto, como mostra a FIGURA 29. A FIGURA 29 A mostra o aspecto macroscópico da emulsão antes do início da síntese. A FIGURA 29 B mostra o aspecto final da suspensão de cápsulas formadas a partir da emulsão de Tween80® (CP/T80). A FIGURA 29 C mostra o aspecto final da suspensão de cápsulas formadas a partir da emulsão de SDBS (CP/SDBS) e a FIGURA 29 D apresenta o aspecto final da suspensão de cápsulas formadas a partir da mistura de Tween80® e SDBS (CP/T80+SDBS). Verificou-se que o volume total de persulfato de amônio necessário para promover essa alteração de cor foi de 2,2 mL, e esse valor foi mantido para as três sínteses realizadas.

FIGURA 29: ALTERAÇÃO DE COR DA EMULSÃO OBSERVADA DURANTE A SÍNTESE DAS CÁPSULAS. A) EMULSÃO ORIGINAL. B) SÍNTESE FEITA COM TWEEN 80 – CP/T80; C) SÍNTESE FEITA COM SDBS – CP/SDBS E D) SÍNTESE FEITA COM A MISTURA TWEEN 80 E SDBS – CP/T80+SDBS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Após secagem em estufa a  $100^{\circ}\text{C}$  por uma hora, determinou-se um teor de sólidos aproximado das sínteses, resultando em  $0,025 \text{ g L}^{-1}$  para as CP/T80,  $0,030 \text{ g L}^{-1}$  para as CP/SDBS e  $0,027 \text{ g L}^{-1}$  para a CP/T80+SDBS.

Pode-se perceber uma diferença na coloração final da suspensão das cápsulas, dependendo do surfactante utilizado, tanto na FIGURA 29 como na FIGURA 30, a qual mostra as dispersões de cápsulas diluídas na proporção 1:25mL (concentração final aproximada de  $1 \text{ mg L}^{-1}$ ). As cápsulas sintetizadas com SDBS (FIGURA 30 A) possuem coloração mais clara, enquanto as cápsulas sintetizadas com a mistura de SDBS e Tween80® (FIGURA 30 B) tem uma coloração intermediária e a suspensão de cápsulas de Tween80® (FIGURA 30 C) apresenta a coloração mais escura dentre todas. Essa diferença de coloração pode estar relacionada com o tamanho das cápsulas obtidas, com a espessura da parede formada ou ainda com a presença de polipirrol livre na suspensão.

Enquanto as outras duas dispersões mantiveram colocações constantes ao longo do tempo, a dispersão de cápsulas de SDBS apresentou uma mudança de coloração do cinza claro para o violeta, como é possível observar pela FIGURA 31. A principal hipótese para essa mudança de cor é a alteração do estado de oxidação do polipirrol da parede das cápsulas. Trabalhos anteriores [72,73] sugerem que polipirrol com coloração violeta ocorre em um estado de oxidação intermediário, devido à uma transição polarônica de maior energia, com absorção máxima em 540 nm. O espectro de UV-Vis das amostras imediatamente após a diluição e 5 dias depois, mostrado na

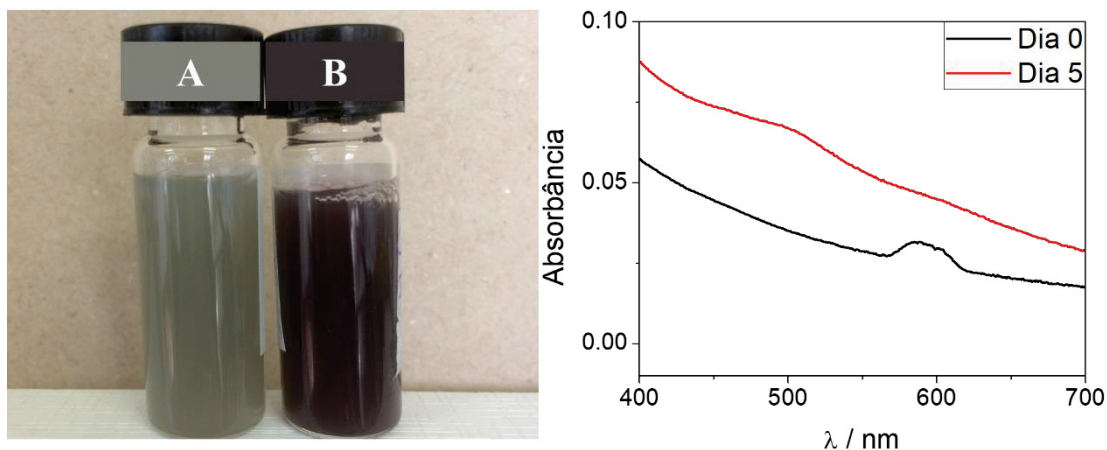
FIGURA 31, confirma essa hipótese com o aparecimento de uma banda de absorção em torno de 500 nm após 5 dias de observação da suspensão de cápsulas.

FIGURA 30: DISPERSÕES DE CÁPSULAS APÓS FILTRAÇÃO E DILUIÇÃO EM PROPORÇÃO 1:25 mL. A) CP/SDBS B) CP/T80+SDBS E C) CP/T80.



FONTE: O AUTOR, 2019.

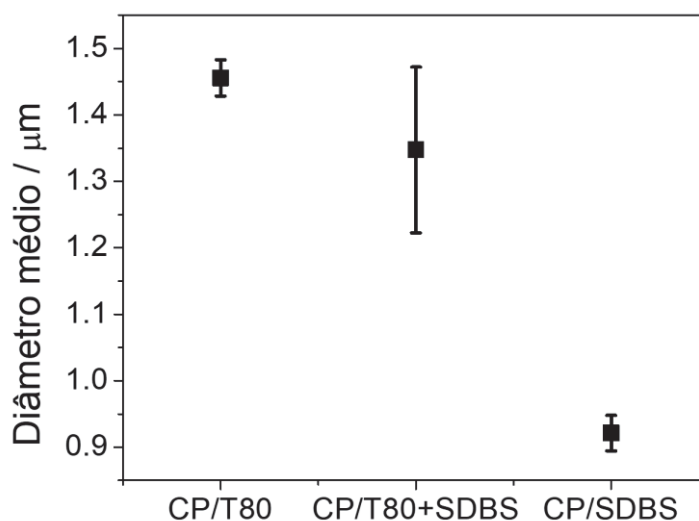
FIGURA 31: À ESQUERDA OBSERVA-SE A MUDANÇA DE COLORAÇÃO DAS CÁPSULAS DE SDBS: A) SUSPENSÃO LOGO APÓS FILTRAÇÃO E DILUIÇÃO; B) SUSPENSÃO DE CÁPSULAS APÓS 5 DIAS. À DIREITA O ESPECTRO DE UV-VIS DAS DUAS DISPERSÕES DE CÁPSULAS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Um estudo preliminar de tamanho das cápsulas formadas, baseado apenas na observação no microscópio ótico Nikon® Alphaphot-2 YS2, logo após a síntese, resultou nos dados de diâmetro médio apresentado na FIGURA 32 a seguir, com os respectivos erros associados.

FIGURA 32: RESULTADO PRELIMINAR DE TAMANHO MÉDIO DAS CÁPSULAS FORMADAS OBTIDOS ATRAVÉS DE MEDIÇÃO EM MICROSCÓPIO ÓTICO.



FONTE: O AUTOR, 2019.

As cápsulas de SDBS são as menores obtidas, com tamanho médio de  $0,95\mu\text{m}$ . As cápsulas de Tween80® são as maiores, com tamanho médio de  $1,45\mu\text{m}$  e as cápsulas sintetizadas com a mistura de surfactantes tem um tamanho médio de  $1,35\mu\text{m}$ , com uma distribuição de tamanhos não uniforme, como pode ser percebido pelo grande erro associado às medidas. O tamanho intermediário das cápsulas sintetizadas com a mistura de surfactantes, bem como a maior variabilidade dos tamanhos pode estar associada à ação isolada dos surfactantes na formação da emulsão T80+SDBS. Sugere-se que cápsulas menores são formadas a partir de gotículas de emulsão contendo uma maior quantidade de SDBS, as quais devem se assemelhar às cápsulas com SDBS puro; enquanto que cápsulas maiores são formadas a partir de gotículas de emulsão contendo uma maior quantidade de Tween80®, as quais devem se assemelhar às cápsulas sintetizadas com Tween80 puro. Esse resultado indica que não há um efeito sinérgico entre os dois surfactantes, e que aparentemente são formadas micelas isoladas contendo apenas um dos dois surfactantes.

#### 4.2.1 Caracterização espectroscópica

As cápsulas foram caracterizadas por espectroscopia de infravermelho e comparadas tanto com o espectro do polipirrol puro, sintetizado quimicamente em



meio aquoso, com adição do agente oxidante persulfato de amônio na mesma concentração utilizada para a síntese das cápsulas, como com o espectro do óleo de linhaça puro, como pode-se observar na FIGURA 33.

O espectro do polipirrol puro apresenta as bandas características em  $1050\text{ cm}^{-1}$  e em  $1220\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento da ligação  $=\text{C}-\text{H}$ ; em  $1470\text{ cm}^{-1}$  e em  $1540\text{ cm}^{-1}$ , correspondente a vibração fundamental (ou respiração) do anel de pirrol [74–76]. O espectro do óleo de linhaça apresenta as bandas características em  $1100\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento assimétrico da ligação  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}$ ; em  $1164\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento da ligação  $\text{C}-\text{O}$ ; em  $1240\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento assimétrico da ligação  $\text{C}-\text{C}-\text{O}$ ; em  $1378\text{ cm}^{-1}$ , devido ao balanço (wag) da ligação  $\text{CH}_2$ ; em  $1460\text{ cm}^{-1}$ , devido ao dobramento da ligação  $\text{CH}_2$ ; em  $1650\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$ ; em  $1745\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento da ligação  $\text{C}=\text{O}$ ; em  $2855\text{ cm}^{-1}$  e  $2926\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento simétrico e assimétrico da ligação  $(\text{C}-\text{H})\text{CH}_2$ ; em  $2960\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento assimétrico da ligação  $(\text{C}-\text{H})\text{CH}_3$ ; e em  $3011\text{ cm}^{-1}$ , devido ao estiramento da ligação  $(\text{CH}=\text{CH})$ , [77–79] como resumido pela TABELA 4.

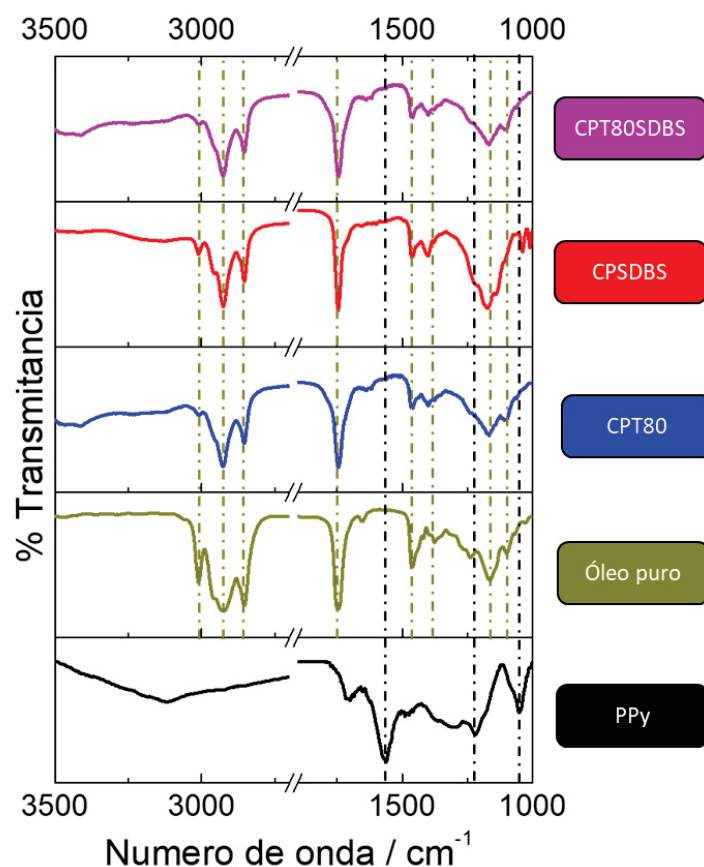
TABELA 4: VIBRAÇÕES DE FTIR CARACTERÍSTICAS DO POLIPIRROL E ÓLEO DE LINHAÇA.

Composto	Posição da banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Intensidade	Origem da vibração
Polipirrol	1050	fraca	$\nu_{\text{in plane}} (= \text{C} - \text{H})$
Polipirrol	1220	média	$\nu_{\text{in plane}} (= \text{C} - \text{H})$
Polipirrol	1470	fraca	$\nu (\text{Py}_{\text{ring}})$
Polipirrol	1540	forte	$\nu (\text{Py}_{\text{ring}})$
Óleo de linhaça	1100	média	$\nu_a (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{C})$
Óleo de linhaça	1164	forte	$\nu (\text{C} - \text{O})$
Óleo de linhaça	1240	média	$\nu_a (\text{C} - \text{C} - \text{O})$
Óleo de linhaça	1378	fraca	wag ( $\text{CH}_2$ )
Óleo de linhaça	1460	forte	$\delta (\text{CH}_2)$
Óleo de linhaça	1650	fraca	$\nu (\text{C} = \text{C})$
Óleo de linhaça	1745	forte	$\nu (\text{C} = \text{O})$
Óleo de linhaça	2855	forte	$\nu_s (\text{C} - \text{H})\text{CH}_2$
Óleo de linhaça	2926	forte	$\nu_a (\text{C} - \text{H})\text{CH}_2$
Óleo de linhaça	2960	média	$\nu_a (\text{C} - \text{H})\text{CH}_3$
Óleo de linhaça	3011	média	$\nu (\text{C} = \text{C} - \text{H})$

FONTE: O AUTOR, 2019.



FIGURA 33: CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA DE INTRAVERMELHO (FTIR) DAS TRÊS CÁPSULAS SINTETIZADAS: CPT/80+SDBS, CP/SDBS E CP/T80, BEM COMO DO ÓLEO DE LINHAÇA E POLIPIRROL PURO PARA COMPARAÇÃO.

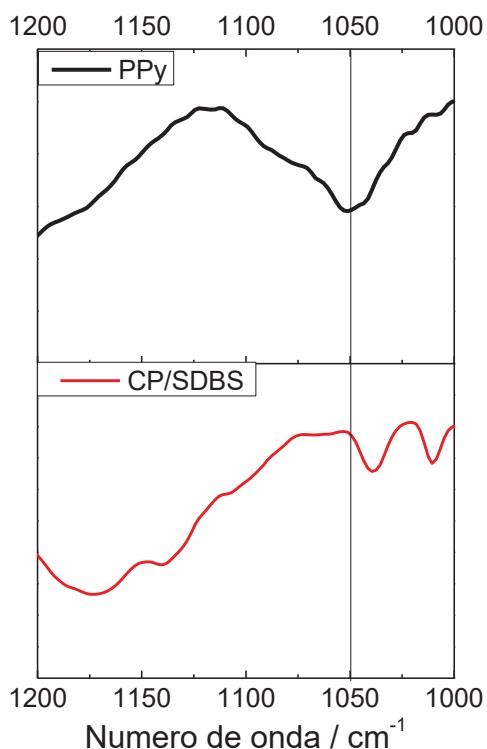


FONTE: O AUTOR, 2019.

Os espectros das cápsulas mostram tanto as bandas características do óleo de linhaça, como as do polipirrol. Porém as bandas referentes ao polipirrol têm intensidade bem pequena, uma vez que a quantidade de polipirrol nas cápsulas é consideravelmente inferior à do óleo de linhaça. Além disso, observa-se um deslocamento da banda do espectro do PPy, referente ao estiramento da ligação  $\text{=C-H}$ , de  $1050\text{cm}^{-1}$  para  $1038\text{cm}^{-1}$  na CP/SDBS, como indicado na FIGURA 34, o que indica um aumento do comprimento da ligação  $\text{=C-H}$ . Isso pode ocorrer devido ao tipo de interação do PPy com o SDBS. O SDBS é um surfactante aniônico e, assim como outras espécies aniônicas, ele pode atuar como dopante da cadeia de PPy, ocasionando uma mudança no modo vibracional da cadeia polimérica. Estudos anteriores [74,80] mostram que, na presença de espécies aniônicas, essa banda se desloca para valores menores ( $1036\text{ cm}^{-1}$  [74] /  $1032\text{ cm}^{-1}$  [80]), o que indica que o deslocamento observado realmente ocorre devido à presença do SDBS. Nas cápsulas

CP/T80 e CP/T80+SDBS esse deslocamento não é observado, o que indica que o surfactante Tween80® e a mistura T80+SDBS não agem como dopantes da cadeia de PPy.

FIGURA 34: DESLOCAMENTO DA BANDA EM 1050  $\text{cm}^{-1}$  PARA AS CÁPSULAS CP/SDBS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Observa-se também a diminuição da banda de estiramento da dupla ligação C=C do óleo de linhaça em 3011  $\text{cm}^{-1}$  e o quase desaparecimento da banda de estiramento da ligação C=C, em 1650  $\text{cm}^{-1}$  nas três cápsulas sintetizadas, o que pode ser atribuído à secagem do óleo durante a preparação da amostra [77]. Como o óleo isolado foi analisado ainda em estado líquido, ele não apresenta tais modificações, características do processo de secagem.

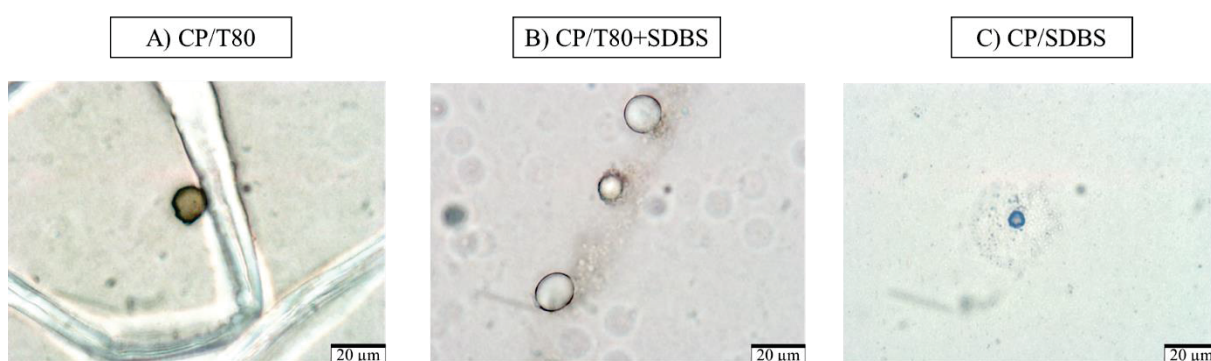
#### 4.2.2 Caracterização morfológica

As imagens obtidas no microscópio ótico Olympus® BX51, apresentadas na FIGURA 35 mostram que as cápsulas sintetizadas a partir da emulsão de SDBS (CP/SDBS) são, na sua grande maioria, muito pequenas para serem observadas no MO, sendo possível apenas identificar cápsulas com tamanho mínimo de 2  $\mu\text{m}$ , como

a que é mostrada na FIGURA 35 C. As cápsulas CP/T80 e CP/T80+SDBS apresentam tanto cápsulas bem pequenas, com tamanhos em torno de 1  $\mu\text{m}$ , como cápsulas maiores, com tamanhos na faixa de 5-10  $\mu\text{m}$ .

Devido ao tamanho reduzido das cápsulas, a microscopia ótica não fornece informações muito relevantes sobre sua morfologia, que foi mais bem elucidada pelas imagens de MET.

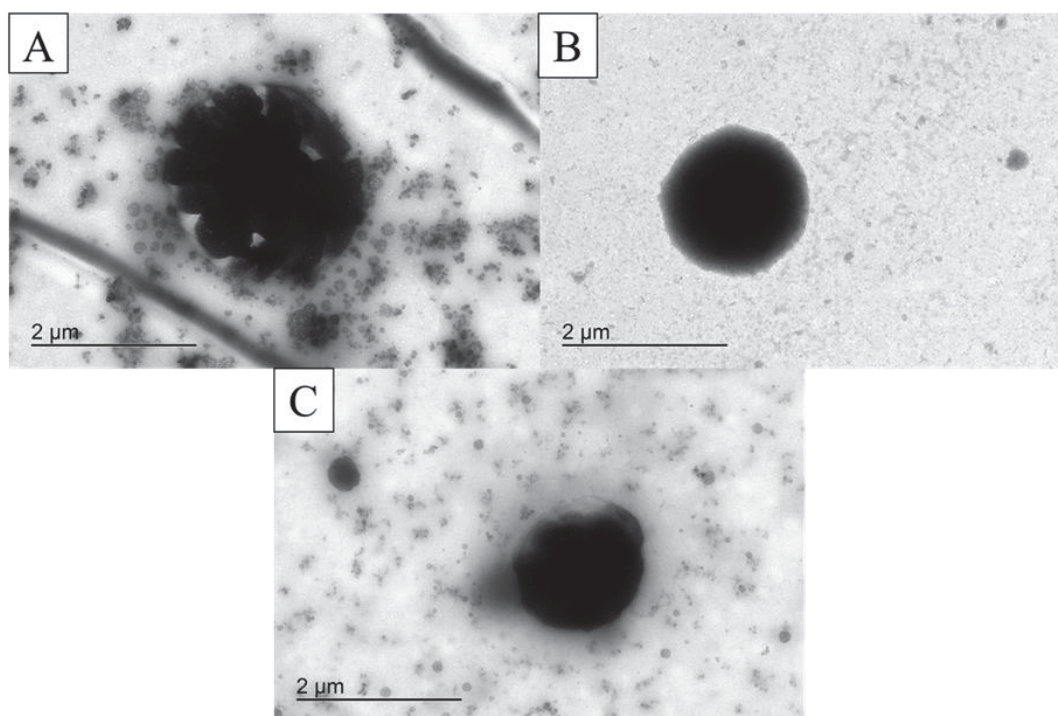
FIGURA 35: IMAGENS DE MICROSCOPIA ÓPTICA DAS TRÊS CÁPSULAS OBTIDAS. A) CP/T80 B) CP/T80+SDBS; C) CP/SDBS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

As imagens de MET são apresentadas na FIGURA 36. A cápsula sintetizada a partir da emulsão de Tween80<sup>®</sup> (CP/T80), apresentada na FIGURA 36 A, não apresenta parede uniforme, a qual aparenta ter sido rompida sob o vácuo do MET. Além disso, é visível que existem resíduos ao redor da cápsula, provavelmente polipirrol livre formado durante a síntese. A FIGURA 36 B mostra a estrutura de uma cápsula feita a partir de emulsão de SDBS (CP/SDBS). Nota-se que a parede da cápsula é bem definida e resistente, uma vez que manteve sua forma sob o vácuo do microscópio de transmissão. A cápsula feita a partir da emulsão de Tween80<sup>®</sup> e SDBS (CP/T80+SDBS) apresentada na FIGURA 36 C, tem uma superfície mais uniforme que a CP/T80, porém também apresenta resíduos ao redor da cápsula, os quais também assume-se ser polipirrol livre.

FIGURA 36: MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO DAS CÁPSULAS. A) CP/T80; B) CP/SDBS; C) CP/T80+SDBS.



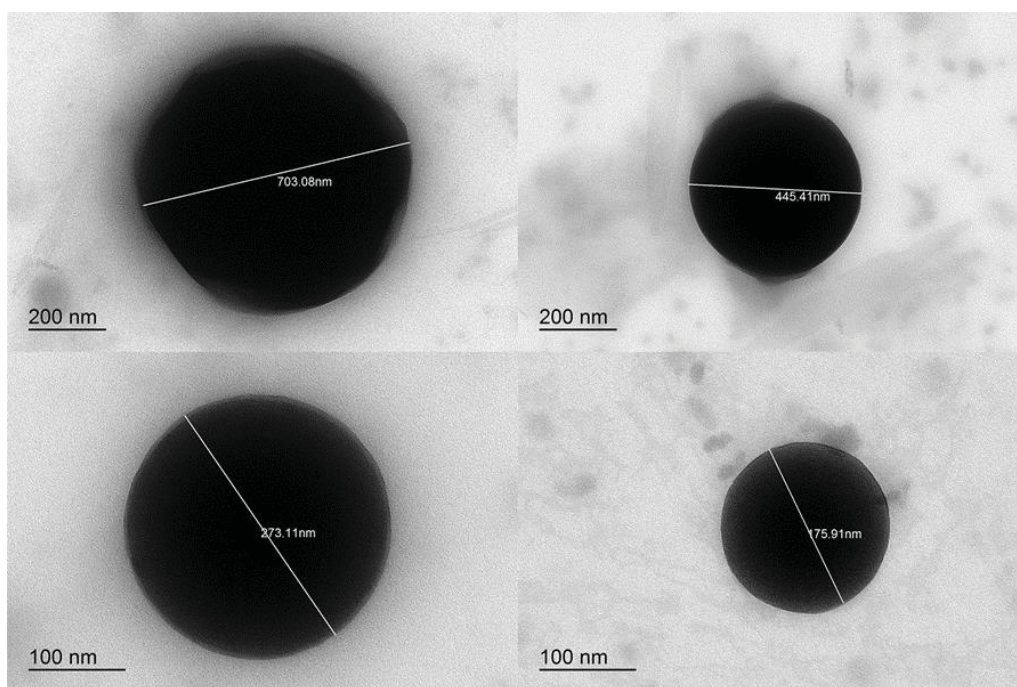
FONTE: O AUTOR, 2019.

Dessa forma, sugere-se que o surfactante SDBS não só forma uma emulsão estável de óleo de linhaça, como também atua na orientação da formação da parede de polipirrol, aumentando a efetividade da polimerização interfacial e evitando a formação de polipirrol livre. Esse comportamento também pode ser explicado devido à forte interação do polipirrol com o ânion  $\text{DBS}^-$  [80]. Supõe-se que a presença do SDBS na interface entre as fases óleo e água oriente a formação da cadeia polimérica, de modo que mesmo que parte do monômero pirrol esteja solubilizado na água, a formação do polímero ocorrerá apenas na interface. Isso também resulta em uma parede mais rígida e mais homogênea.

Estudos anteriores [63], demonstram que o uso do surfactante SDBS na síntese química do polipirrol promove um maior ordenamento da cadeia polimérica, tornando o polímero mais homogêneamente distribuído na amostra. Tal comportamento, entretanto, não é observado nas cápsulas CP/T80. O polipirrol é formado tanto na interface óleo/água como na fase aquosa, este último denominado aqui de polipirrol livre. Isso resulta em uma deposição não homogênea de polipirrol na interface e, consequentemente, na formação de uma parede menos resistente. A

influência do SDBS também pode ser comprovada pela amostra CP/T80+SDBS. Nessa amostra foi adicionada uma quantidade muito pequena de SDBS (0,1% m/V), porém essa pequena quantidade, apesar de não evitar a formação de polipirrol livre, foi suficiente para formação de uma parede mais homogênea e resistente (FIGURA 36 C). A diferença de cores entre as três sínteses (FIGURA 30) também pode ser explicada pela presença do polipirrol livre: A amostra CP/SDBS, como não apresenta PPy livre, tem a coloração mais acinzentada, devido a presença do PPy estar restrita à parede das cápsulas, enquanto que a amostra CP/T80 tem coloração bem escura devido à grande quantidade de PPy livre. A amostra CP/T80+SDBS, por sua vez, devido à presença de uma pequena quantidade de SDBS, tem menos PPy livre e portanto, é levemente mais clara que a CP/T80.

FIGURA 37: TAMANHOS DAS CÁPSULAS CP/SDBS OBTIDAS A PARTIR DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO;



FONTE: O AUTOR, 2019.

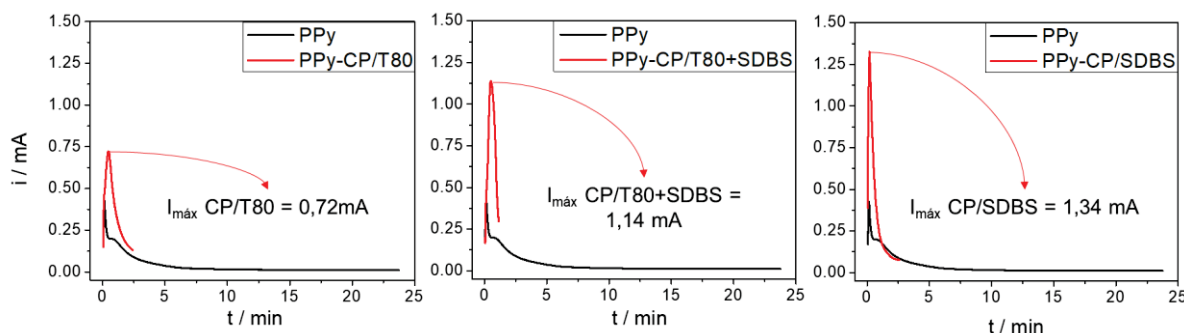
A FIGURA 37 mostra imagens de MET de quatro cápsulas CP/SDBS, com seus respectivos diâmetros. Os tamanhos observados variam entre 700 nm e 150 nm, com um tamanho médio por volta de 360 nm, com base em 19 medições de MET.



#### 4.2.3 Deposição das Cápsulas em Eletrodo

A imobilização das cápsulas em eletrodo ITO foi feita através da formação de um filme de polipirrol depositado eletroquimicamente, como descrito pelo esquema da FIGURA 22. A deposição foi feita pelo método de cronoamperometria com controle de carga depositada, mantendo-se uma carga constante de  $100 \text{ mC cm}^{-2}$  para todos os eletrodos. O resultado das cronoamperometrias está apresentado na FIGURA 38. Para comparação, foi feito um filme de polipirrol na ausência de cápsulas, aqui denominado apenas de PPy. Os filmes depositados na presença de cápsulas são denominados PPy-CP.

FIGURA 38: CRONOAMPEROMETRIA DE IMOBILIZAÇÃO DAS CÁPSULAS EM ELETRODOS PARA AS CÁPSULAS CP/T80, CP/T80+SDBS E CP/SDBS RESPECTIVAMENTE. (—) FILME DE PPy NA AUSÊNCIA DE CÁPSULAS E (—) FILME DE POLIPIRROL NA PRESENÇA DE CÁPSULAS, COM VALORES DOS PONTOS DE INFLEXÃO INDICADOS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Todas as deposições realizadas na presença de cápsulas apresentam um ponto de inflexão ( $I_{\text{máx}}$ ) onde a corrente sofre um aumento rápido e logo em seguida diminui. Esse tipo de comportamento é causado principalmente por um rápido aumento da área de reação eletroquímica [81]. Estudos anteriores [82] relatam o aumento de  $I_{\text{máx}}$  com o aumento do potencial da eletropolimerização, pois em potenciais mais elevados ocorre um aumento do número de sítios ativos de polimerização o que, conseqüentemente, leva à um aumento na área de reação eletroquímica. Entretanto, nos experimentos realizados, o potencial de deposição foi mantido constante (1,0V). Isso indica que as cápsulas têm o mesmo efeito do aumento do potencial de eletrodeposição: elas promovem um aumento no número de sítios ativos para iniciação da eletropolimerização do pirrol. Sugere-se ainda que as cápsulas formam mais sítios ativos na ordem crescente  $\text{CP/T80} < \text{CP/T80+SDBS} < \text{CP/SDBS}$ , devido aos valores de  $I_{\text{máx}}$  apresentados na FIGURA 38 se apresentarem

nessa ordem. Isso indica que, provavelmente uma maior quantidade de cápsulas CP/SDBS foi depositada na superfície do eletrodo, enquanto um baixo número de cápsulas CP/T80 deve ter sido imobilizado na superfície eletroquímica.

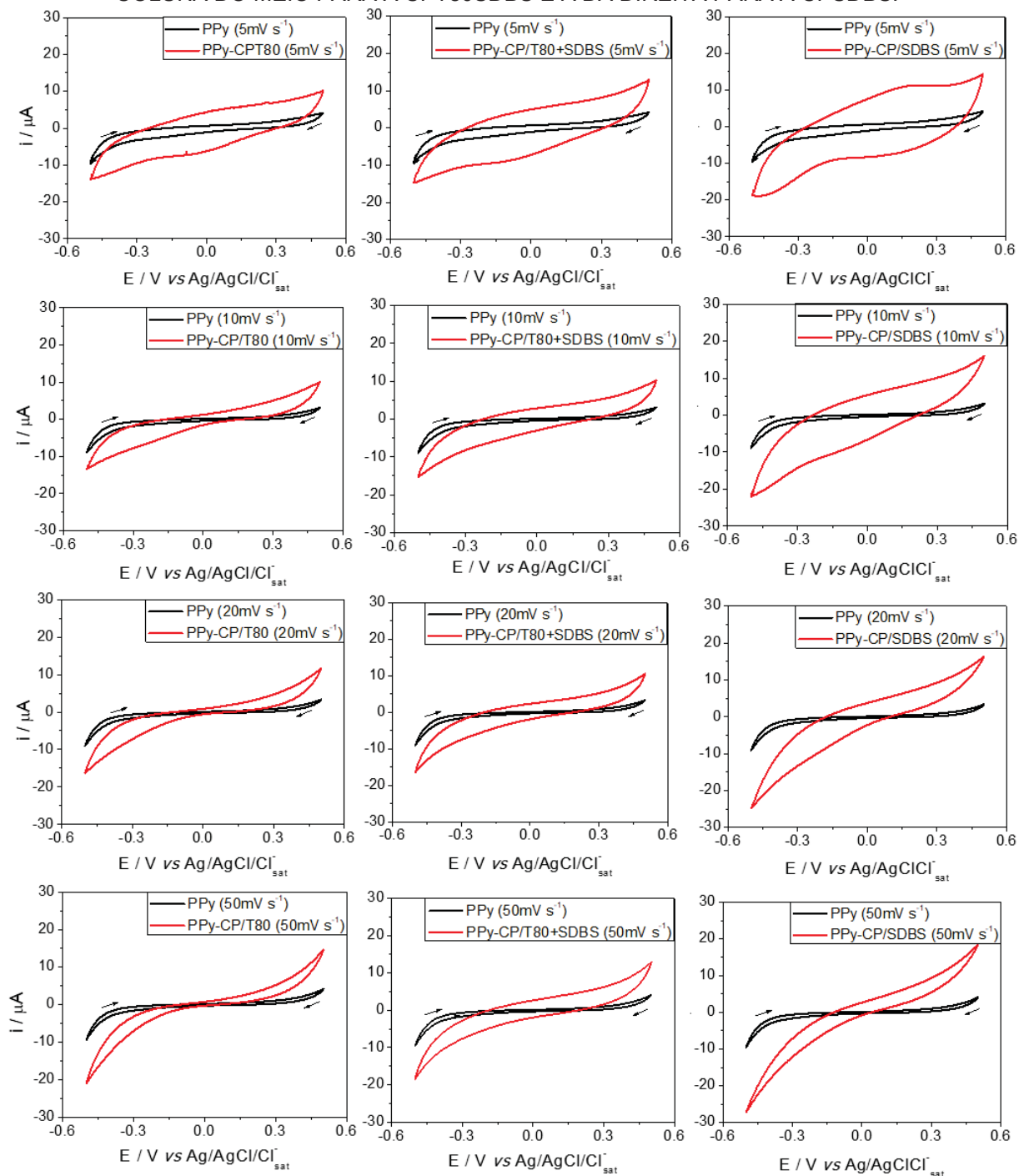
Em seguida, os eletrodos foram submetidos à voltametria cíclica para avaliar o seu comportamento eletroquímico. Os resultados são apresentados na FIGURA 39, sempre comparadas ao filme de polipirrol sem cápsulas.

As voltametrias cíclicas também apresentam comportamento similar aos de filmes de polipirrol previamente reportados em literatura [83,84]. De maneira geral, é possível observar na FIGURA 39 um aumento na corrente capacitiva dos eletrodos modificados com cápsulas em relação ao eletrodo não modificado. Como a corrente capacitiva está associada ao carregamento da dupla camada elétrica, seu aumento ocorre devido a uma mudança morfológica na superfície do eletrodo, que aumente a área de contato eletrodo/solução. Tal mudança de morfologia pode ser atribuída à presença das cápsulas na superfície do eletrodo. Dessa forma, os resultados de voltametria cíclica, de maneira geral, indicam que as cápsulas foram incorporadas ao filme de polipirrol no eletrodo, o que é confirmado pelas imagens de MEV da FIGURA 40.

Foram feitos 5 ciclos de VC em cada velocidade de varredura, em ordem crescente de velocidade e apresenta-se o último ciclo realizado em cada velocidade nos gráficos da FIGURA 39. Portanto, os voltamogramas apresentados com velocidade de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  correspondem ao 5º ciclo, os com velocidade de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  correspondem ao 10º ciclo, os com velocidade de  $20 \text{ mV s}^{-1}$  correspondem ao 15º ciclo e os com velocidade de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  correspondem ao 20º ciclo. Com isso, observando os resultados de cada cápsula individualmente (observando-se cada coluna de gráficos isoladamente), percebe-se que os voltamogramas apresentam, com o aumento do número de ciclos de VC, um comportamento de degradação do filme polimérico: perda da capacidade redox com o aumento do número de ciclos e diminuição da corrente [85].



FIGURA 39: VOLTAMETRIAS CÍCLICAS PARA AS TRÊS CÁPSULAS SINTETIZADAS NAS VELOCIDADES DE VARREDURA DE 5MV/S, 10MV/S, 20MV/S E 50MV/S, CONFORME INDICADO. (—) FILME DE PPy NA AUSÊNCIA DE CÁPSULAS E (—) FILME DE PPy NA PRESENÇA DE CÁPSULAS. A COLUNA DA ESQUERDA APRESENTA OS RESULTADOS PARA A CPT80, A COLUNA DO MEIO PARA A CPT80SDBS E A DA DIREITA PARA A CPSDBS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

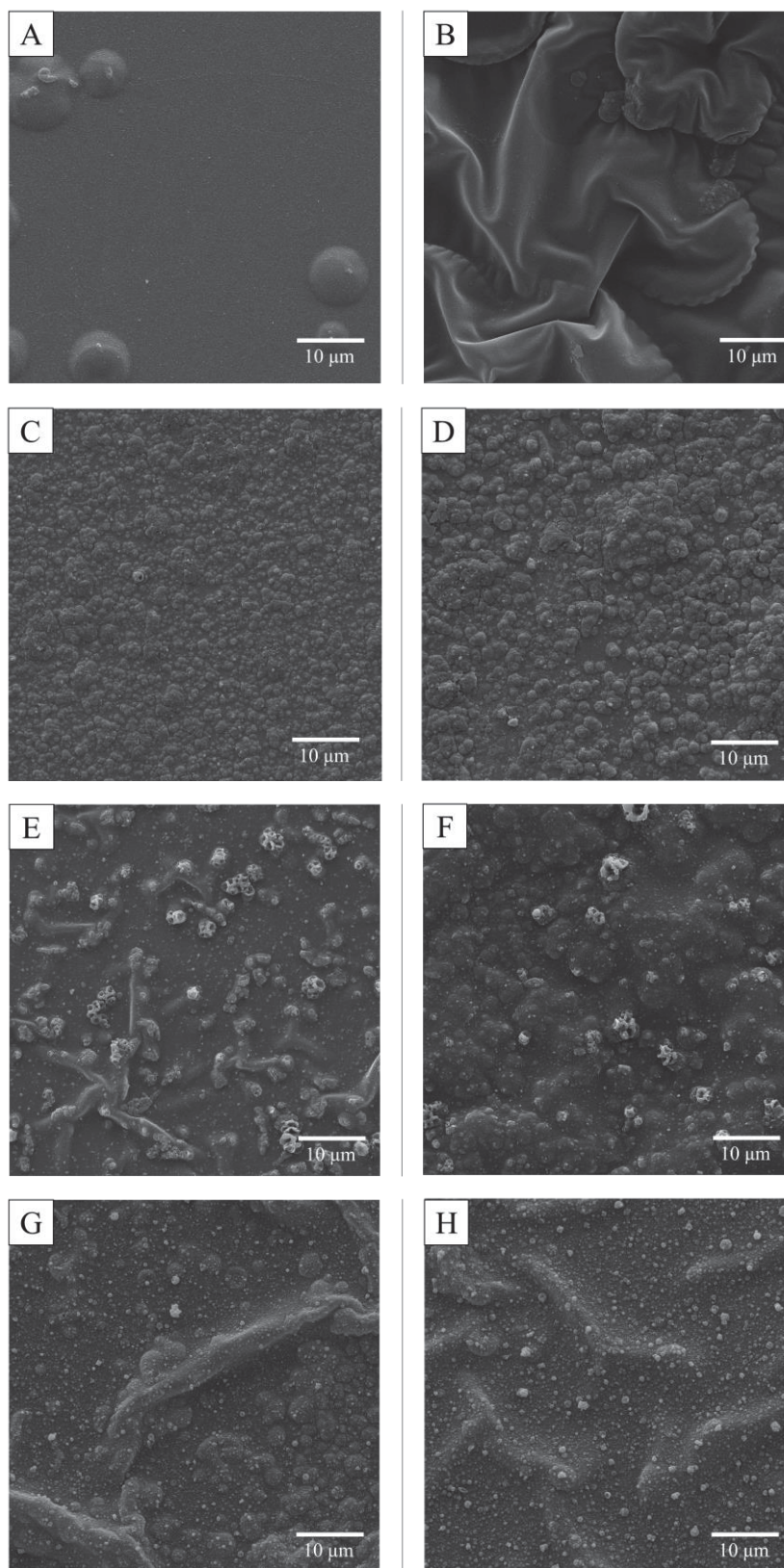
Esse comportamento pode ser confirmado pelas imagens de microscopia eletrônica de varredura apresentadas na FIGURA 40. A FIGURA 40 A mostra o filme de PPy depositado eletroquimicamente na ausência de cápsulas, enquanto a FIGURA 40 B mostra o filme de PPy após todos os ciclos de VC. A mudança de morfologia entre a FIGURA 40 A e a FIGURA 40 B mostra que o filme foi significativamente degradado pela ciclagem. As FIGURA 40 C/D mostram os filmes de PPy-CP/T80 antes e depois das voltametrias; as FIGURA 40 E/F mostram os filmes de PPy-CP/T80+SDBS antes e depois das voltametrias; e as FIGURA 40 G/H mostram os filmes de PPy-CP/SDBS antes e depois das voltametrias. É possível observar que, em todos os casos, houve uma mudança morfológica entre o filme polimérico sintetizado na presença das cápsulas em relação ao filme sintetizado na ausência das cápsulas, confirmando o indício gerado pelo aumento da corrente capacitiva nos voltamogramas da FIGURA 39 e confirmando a incorporação das cápsulas no filme de PPy.

É possível observar que os filmes poliméricos com cápsulas também sofreram uma pequena mudança morfológica após os ciclos de VC, indicando que os mesmos também sofrem degradação pela ciclagem, o que condiz com o comportamento voltamétrico observado.

As cápsulas CP/T80+SDBS e CP/SDBS, apresentadas respectivamente na FIGURA 40 E/F e G/H apresentam uma distinção clara entre as cápsulas, as estruturas mais claras, destacadas nas figuras, e o filme polimérico, o substrato mais escuro. As cápsulas CP/T80+SDBS apresentam ainda cápsulas maiores, com tamanho superior a  $1,5\mu\text{m}$  aparentemente colapsadas pelo vácuo do microscópio, que tem morfologia similar a outras cápsulas de PPy reportadas na literatura [86].

As cápsulas de Tween80® (CP/T80), não apresentam uma morfologia esférica clara como as outras duas cápsulas (CP/T80+SDBS e CP/SDBS), e a morfologia da superfície do eletrodo (FIGURA 40 C/D) apresenta apenas a morfologia globular, característica do PPy [62], sem distinção clara entre cápsulas e o filme polimérico, como nos outros dois casos. Assim como a microscopia eletrônica de transmissão da FIGURA 36, isso sugere que a parede da cápsula de Tween80® não foi completamente formada, ou tem uma resistência insuficiente, de modo que apenas partes das paredes das cápsulas são incorporadas ao filme de PPy sintetizado eletroquimicamente. Isso explica o aumento na corrente capacitiva do eletrodo, bem como a mudança na morfologia da superfície apresentada nas FIGURA 40 C/D.

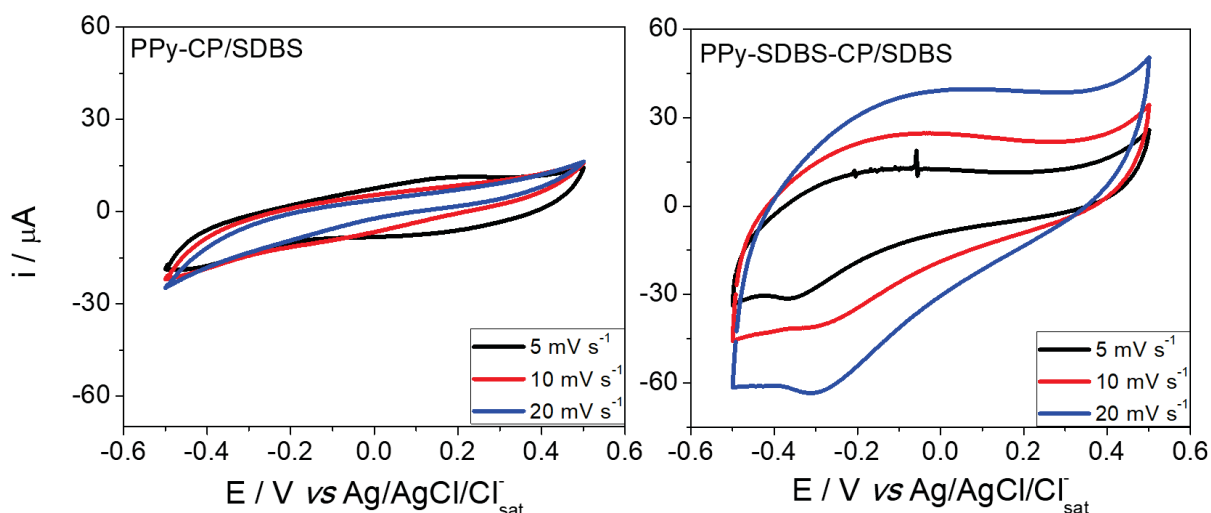
FIGURA 40: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS ELETRODOS ESTUDADOS. A) PPY B) PPY APÓS VC C) PPY-CP/T80 D) PPY-CP/T80 APÓS VC; E) PPY-CP/T80+SDBS F) PPY-CP/T80+SDBS APÓS VC; G) PPY-CP/SDBS H) PPY-CP/SDBS APÓS VC.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Para tentar contornar essa desestabilização do filme de polipirrol, bem como evitar as dobras que o filme apresenta, optou-se por adicionar SDBS também na solução de síntese eletroquímica, na concentração de  $20 \text{ mmol L}^{-1}$ , formando-se então eletrodos de PPY-SDBS combinados à cada tipo de cápsula. Foram realizadas as voltametrias cíclicas desses eletrodos, que apresentaram resultados semelhantes aos anteriores, porém sem a perda da capacidade redox com o aumento do número de ciclos, indicando que não houve perda de estabilidade, como pode-se perceber pela comparação apresentada na FIGURA 41. Nela são apresentadas as VC para os eletrodos formados na ausência e na presença de SDBS, para as cápsulas CP/SDBS. Para o eletrodo preparado na presença de SDBS é possível observar o comportamento redox do PPy, com o aumento da corrente capacitiva.

FIGURA 41: COMPARAÇÃO ENTRE AS VOLTAMETRIAS CICLICAS DOS FILMES FORMADOS NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE SDBS PARA AS CÁPSULAS CP/SDBS.

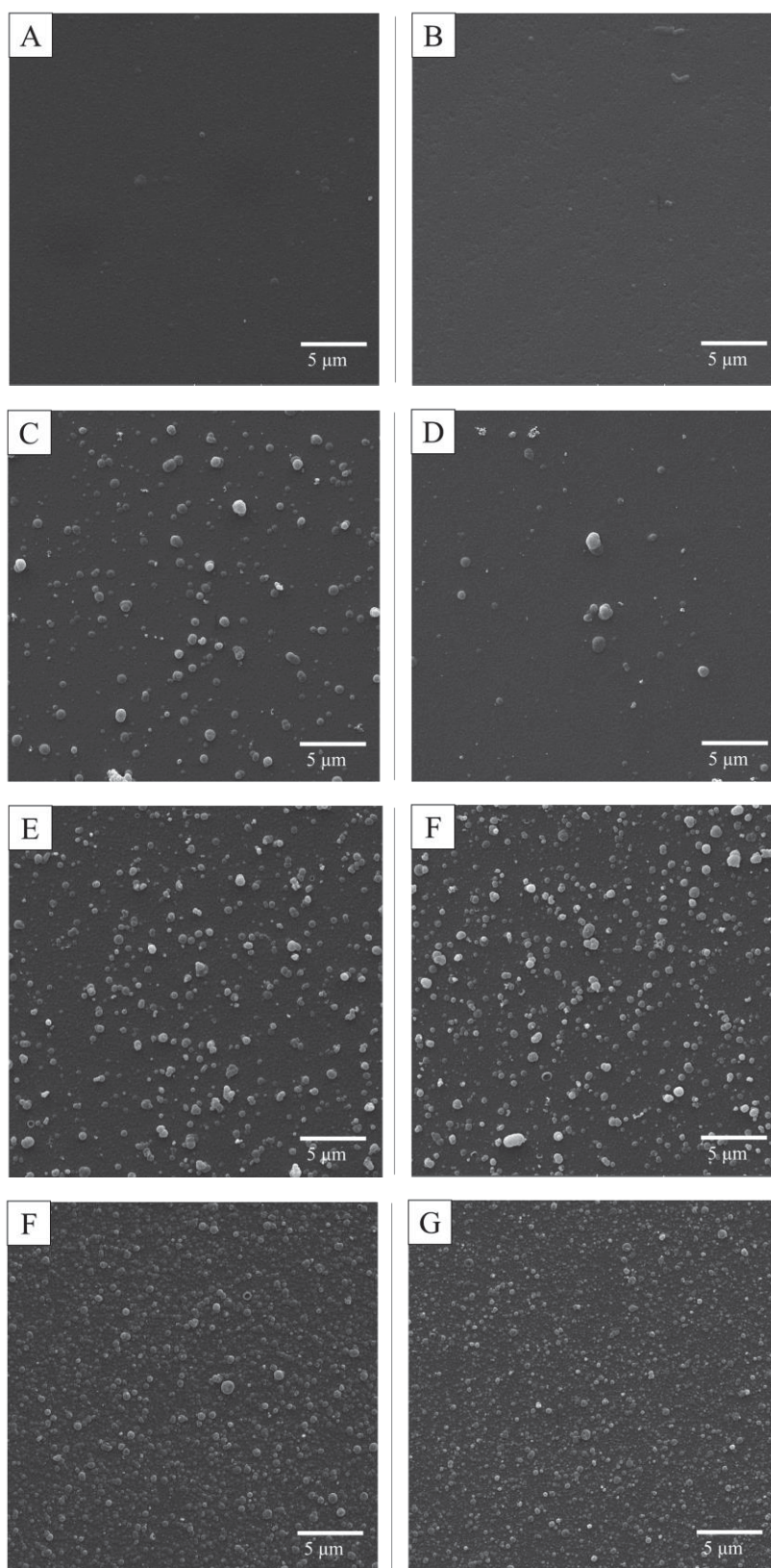


FONTE: O AUTOR, 2019.

Também foram feitas imagens de MEV, tanto antes quanto depois das VC, as quais são apresentadas na FIGURA 42. Nessas imagens pode-se confirmar que os eletrodos apresentam uma estabilidade muito superior dos filmes de PPy. Na FIGURA 42 A/B são apresentados os filmes de PPY-SDBS antes e depois da VC, respectivamente, os quais apresentam uma superfície lisa e nenhuma mudança significativa após os ciclos de VC. Com isso foi possível a obtenção de imagens com maiores aumentos para todas as cápsulas sintetizadas.



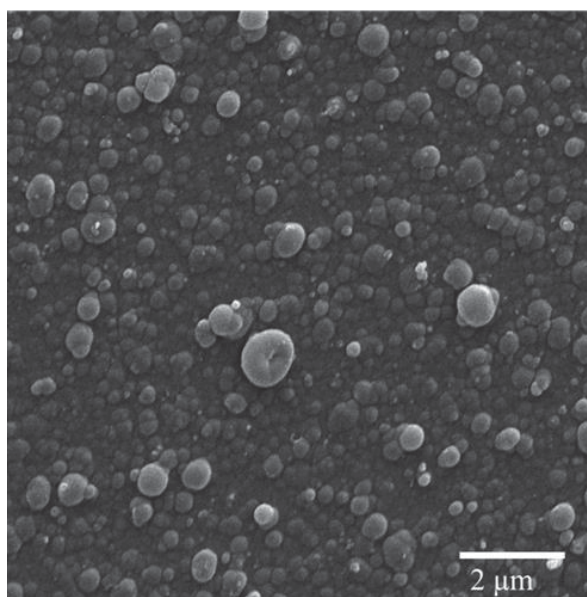
FIGURA 42: IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DOS ELETRODOS ESTUDADOS. A) PPY-SDBS B) PPY-SDBS APÓS VC C) PPY-SDBS-CP/T80 D) PPY-SDBS-CP/T80 APÓS VC; E) PPY-SDBS-CP/T80+SDBS F) PPY-SDBS-CP/T80+SDBS APÓS VC; G) PPY-SDBS-CP/SDBS H) PPY-SDBS-CP/SDBS APÓS VC.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Nesses casos, é possível observar uma distinção clara entre as cápsulas e o filme de PPy em todos os casos. A FIGURA 42 C/D mostra os filmes PPy-SDBS-CP/T80 e, nesse filme é possível ver claramente as cápsulas imobilizadas, enquanto que no filme formado sem SDBS (FIGURA 40 C/D) não é possível distinguir o filme de PPy das cápsulas. Para o filme PPy-SDBS-CP/T80+SDBS observa-se cápsulas bem menores, não distinguíveis anteriormente. Para o filme PPy-SDBS-CP/SDBS também é possível visualizar com clareza as cápsulas, que são menores e mais numerosas que as demais. As cápsulas de SDBS podem ser observadas em maior detalhe na FIGURA 43, com um aumento de 25.000X.

FIGURA 43: CÁPSULAS CP/SDBS IMOBILIZADAS EM FILME DE PPY-SDBS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

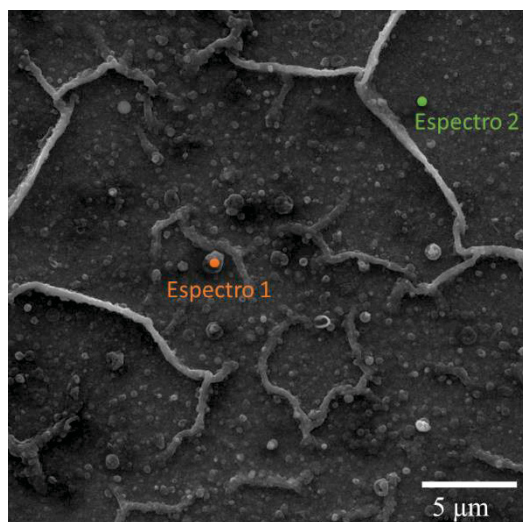
A partir da FIGURA 43, pode-se perceber que a grande maioria das cápsulas tem tamanho inferior à 1  $\mu\text{m}$ , sendo portanto, nanométricas, com tamanho médio aproximado de 200 nm, o que está de acordo com os tamanhos observados pela microscopia eletrônica de transmissão (MET), apresentada na FIGURA 37. Com base em todas as características estudadas das cápsulas sintetizadas bem como seu comportamento frente à imobilização em eletrodo, considera-se que as cápsulas sintetizadas com o surfactante SDBS (CP/SDBS) apresentam-se como as mais promissoras para as etapas futuras desse trabalho, por apresentarem: uma parede uniforme, uma distribuição homogênea de tamanhos, a melhor resposta eletroquímica

e por não apresentarem polipirrol livre após a síntese. Assim, a síntese das cápsulas contendo benzotriazol como material de núcleo será feita com o surfactante SDBS.

#### 4.2.3.1 Estudos de Espectroscopia de raios X de energia dispersiva

Com o objetivo de obter uma evidência adicional da imobilização das cápsulas CP/SDBS no eletrodo foi realizada uma análise de Espectroscopia de raios X de energia dispersiva (EDS) do eletrodo formado por PPy-CP/SDBS, observando-se a presença do elemento enxofre, presente na estrutura do SDBS. Nos pontos analisados onde há a presença de cápsulas é possível detectar a presença de enxofre, enquanto nos pontos onde não há cápsulas o sinal desse elemento é muito fraco, o que indica que é provavelmente proveniente das vizinhanças do ponto analisado. A FIGURA 44 mostra as posições das análises de EDS realizadas. O espectro 1 foi obtido a partir de uma região onde supõe-se ter uma cápsula enquanto o espectro 2 foi obtido a partir de uma área onde supõe-se não haver cápsulas.

FIGURA 44: IMAGEM DE MEV COM AS POSIÇÕES DAS ANÁLISES DE EDS REALIZADAS.



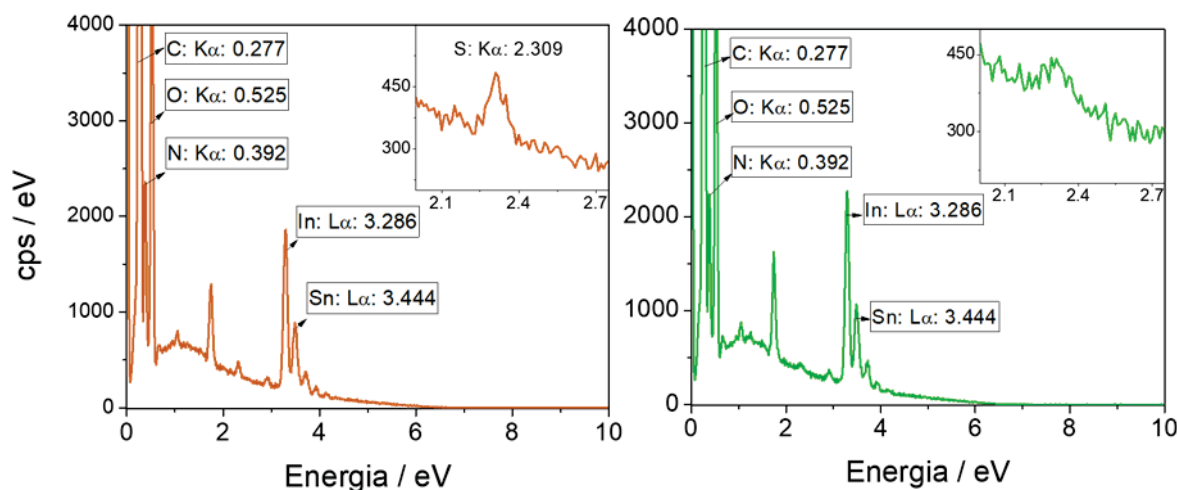
FONTE: O AUTOR, 2019.

Os espectros de EDS da FIGURA 45 mostram que para a região demarcada em laranja, sobre uma cápsula CP/SDBS, observou-se o pico  $K\alpha$  do enxofre em 2,309 eV. Para a região em verde, que não contém cápsulas, esse pico não foi observado de maneira clara, e o sinal fraco em torno de 2,3 keV deve ser originado nas regiões vizinhas de onde o feixe de elétrons atinge a amostra. Isso indica que os pontos mais



claros observados nas imagens de MEV são realmente cápsulas depositadas e que, portanto, a metodologia empregada na imobilização das cápsulas no eletrodo foi efetiva.

FIGURA 45: ESPECTROS DE EDS OBTIDO SOBRE UMA CÁPSULA, À ESQUERDA; E EM REGIÃO QUE NÃO CONTÉM CÁPSULAS, À DIREITA.



FONTE: O AUTOR, 2019.

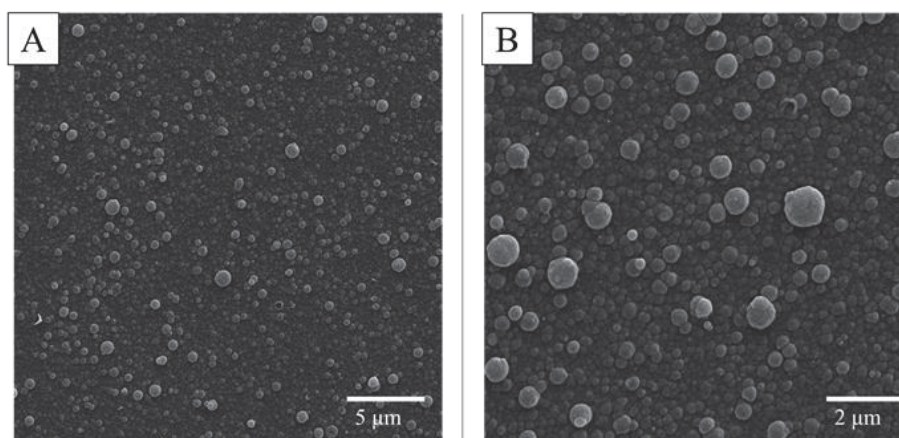
#### 4.3 CÁPSULAS OL+BTA+PPY

Após as caracterizações obtidas das cápsulas contendo apenas óleo de linhaça como material de núcleo, optou-se por continuar os estudos com as cápsulas sintetizadas a partir da emulsão de SDBS, devido às suas diversas características positivas já discutidas anteriormente. A síntese com benzotriazol foi realizada em duas concentrações diferentes: 5 g L<sup>-1</sup> e 10 g L<sup>-1</sup>, calculadas em relação ao volume total da solução de síntese, o qual foi mantido em 21 mL. As cápsulas obtidas serão denominadas, portanto, de CP/BTA5 e CP/BTA10, respectivamente. Após a síntese, as cápsulas foram imobilizadas em eletrodo seguindo o mesmo procedimento descrito anteriormente, em solução contendo 25 mmol L<sup>-1</sup> de pirrol, 20 mmol L<sup>-1</sup> de SDBS e 10 mmol L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>. Utilizou-se um volume de 10mL de dispersão de cápsulas, previamente diluídas e filtradas, para um volume total de 25 mL de solução de síntese eletroquímica.

#### 4.3.1 Caracterização morfológica dos filmes contendo cápsulas com benzotriazol

Após a imobilização, os eletrodos com cápsulas CP/BTA5 foram caracterizados por MEV, como mostra a FIGURA 46. A morfologia das cápsulas formadas com benzotriazol é bastante semelhante às cápsulas que não contém benzotriazol, formadas com SDBS (CP/SDBS, FIGURA 42 F/G, com aumento de 10.000x e FIGURA 43 com aumento de 25.000x).

FIGURA 46: IMAGENS DE MEV DA CP/BTA5 EM AUMENTOS DE A) 10.000X E B) 25.000X

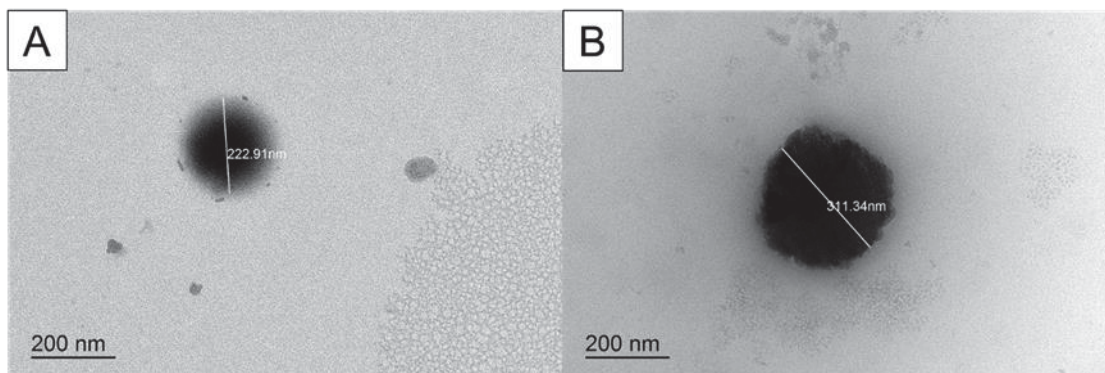


FONTE: O AUTOR, 2019.

As cápsulas CP/BTA apresentam um diâmetro semelhante às CP/SDBS, em torno de 200nm, mostrando que o tamanho da cápsula não sofre alteração significativa com a inserção do BTA como material de núcleo.

Os diâmetros das cápsulas podem ser melhor analisados pelas imagens de MET apresentadas na FIGURA 47. As cápsulas CP/BTA5, bem como as CP/BTA10 apresentaram tamanhos entre 200 nm e 400 nm, o que também mostra que não houve alteração de tamanho significativa pela inserção do benzotriazol no núcleo da cápsula.

FIGURA 47: IMAGENS DE MET DAS CÁPSULAS: A) CP/BTA5 E B) CP/BTA10, COM SEUS DIÂMETROS INDICADOS NAS IMAGENS.



FONTE: O AUTOR, 2019.

#### 4.3.2 Estudo de liberação controlada frente à estímulo externo

Após as caracterizações das cápsulas contendo benzotriazol, foram realizados os testes de liberação controlada, de acordo com a metodologia descrita no item 3.4.1. Para a cápsula CP/BTA5, os resultados de absorbâncias médias medidas em função do tempo nos três casos estudados estão apresentados na FIGURA 48 A. Os resultados foram realizados em duplicata e os gráficos dos valores absolutos estão apresentados o ANEXO 2. Observa-se que no potencial de circuito aberto (OCP), que se manteve em torno de +0,1 V para todos os casos, bem como na situação onde se aplica um potencial negativo de -0,5 V, promovendo a redução do PPy (RED), a liberação do BTA é muito baixa, praticamente nula, enquanto que para o experimento onde foi aplicado um potencial positivo de +0,3 V, promovendo a oxidação do PPy (OXI), observa-se uma liberação muito mais significativa. Esse comportamento é característico do PPy pois, associada à mudança de estado de oxidação, o polipirrol apresenta uma mudança de volume: a oxidação do polímero vem acompanhada de uma expansão, enquanto a redução promove uma contração da cadeia polimérica. Dessa forma, a mudança conformacional ocasionada no polipirrol frente ao processo de oxidação/redução permite a liberação do inibidor de corrosão presente no núcleo da cápsula, como esquematizado pela FIGURA 49. Sugere-se que a expansão do polímero frente a oxidação permita a criação de espaços vazios, por onde ocorre a liberação do benzotriazol, e quando o polímero sofrer uma redução, espera-se que a liberação seja interrompida, devido à contração da cadeia polimérica.

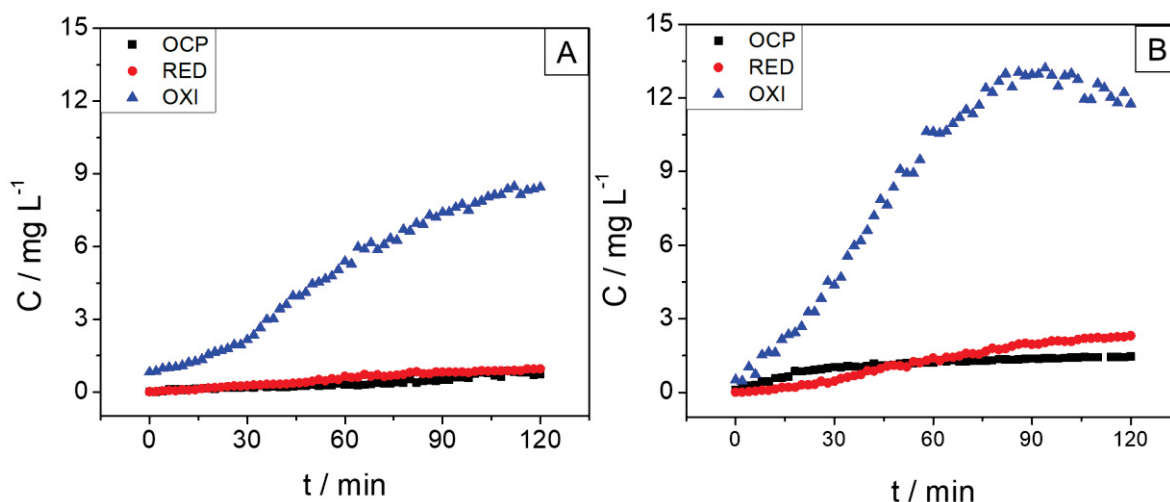
Sem a aplicação de potencial (OCP) o PPy também não permite a passagem do BTA e, portanto, conclui-se que é necessário um estímulo para que ocorra a liberação. Dessa forma, comparando-se o comportamento obtido com outros trabalhos onde se propõe a liberação de ativos do núcleo de uma cápsula com parede formada por polímero condutor com base na modulação de potencial [20,21], a liberação do BTA a partir da cápsula proposta nesse trabalho pode ser considerada estímulo responsiva.

A FIGURA 48 B mostra os resultados da liberação controlada por potencial para as cápsulas CP/BTA10. O mesmo comportamento das cápsulas CP/BTA5 é observado, porém a quantidade de BTA liberada é bastante superior para o PPy no estado oxidado. Para o estado reduzido e para o OCP a liberação permanece praticamente nula. Esse comportamento é mais bem evidenciado pela FIGURA 50,

que compara os dois perfis de liberação ao longo do tempo, bem como os valores máximos de absorbância encontrados.

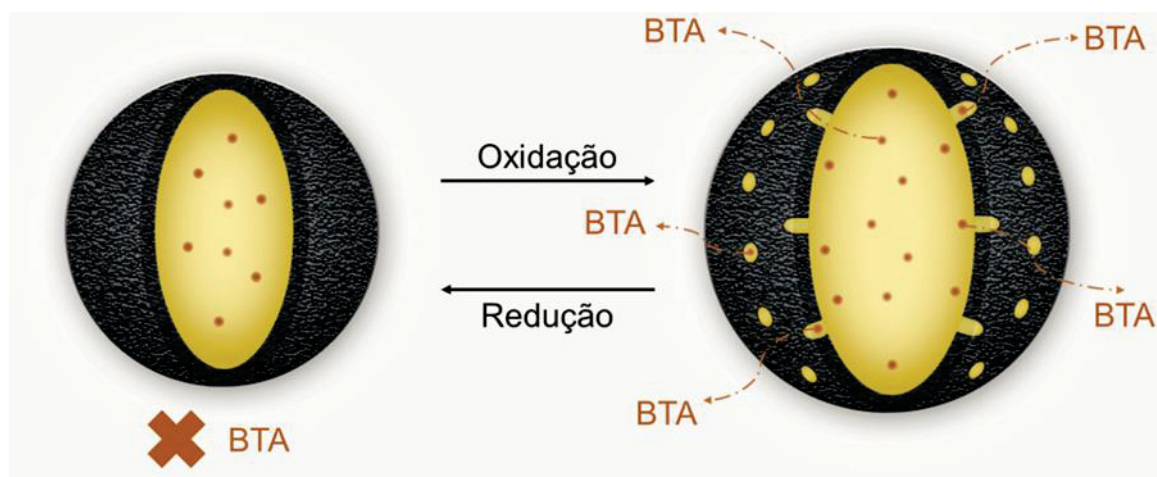
Para a cápsula CP/BTA5 o maior valor de absorbância foi de 0,44, o que equivale a uma concentração liberada de  $8,48 \text{ mg L}^{-1}$  enquanto para a cápsula CP/BTA10 o maior valor de absorbância foi de 0,69, o que equivale a uma concentração liberada de  $13,21 \text{ mg L}^{-1}$ , ou seja, a cápsula CP/BTA10 libera cerca de 57% mais BTA que a cápsula CP/BTA5. Essa liberação superior é um indicativo que mais benzotriazol está presente no núcleo da cápsula CP/BTA10, visto que todos os outros parâmetros foram mantidos constantes.

FIGURA 48: RESULTADOS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DO BENZOTRIAZOL PARA AS CÁPSULAS A) CP/BTA5 E B) CP/BTA10 PARA OS TRÊS CASOS ESTUDADOS: OCP, ONDE NÃO HÁ APLICAÇÃO DE POTENCIAL; RED, NO QUAL SE APLICA POTENCIAL NEGATIVO DE  $-0,5 \text{ V}$ ; OXI, NO QUAL SE APLICA POTENCIAL POSITIVO DE  $+0,3 \text{ V}$ .



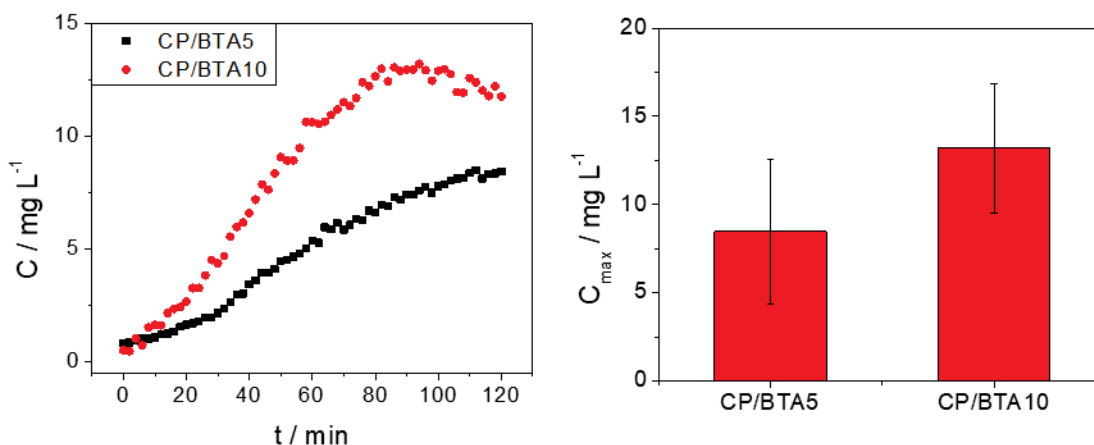
FONTE: O AUTOR, 2019

FIGURA 49: MECANISMO SUGERIDO DE LIBERAÇÃO DO ANTICORROSIVO BENZOTRIAZOL (BTA) A PARTIR DA MUDANÇA CONFORMACIONAL ASSOCIADA À MUDANÇA DE ESTADO DE OXIDAÇÃO DO POLIPIRROL.



FONTE: O AUTOR, 2019.

FIGURA 50: COMPARAÇÃO ENTRE AS LIBERAÇÕES DAS CÁPSULAS CP/BTA5 E CP/BTA10. À ESQUERDA SÃO APRESENTADOS OS ESPECTROS DE LIBERAÇÃO AO LONGO DO TEMPO. À DIREITA SÃO APRESENTADOS OS VALORES MÁXIMOS DE CONCENTRAÇÃO OBTIDOS.

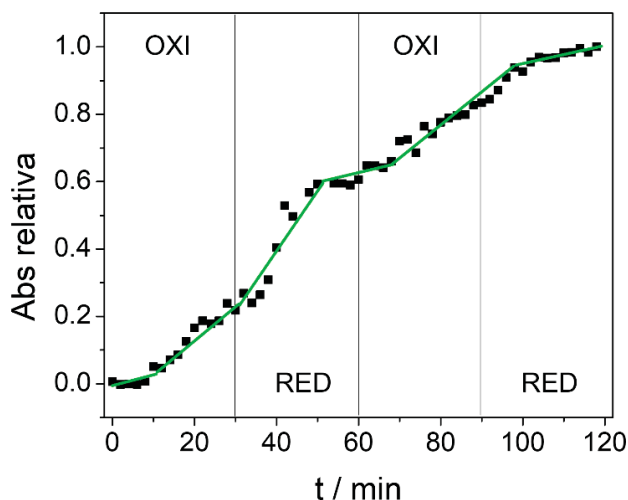


FONTE: O AUTOR, 2019.

Foram feitos também testes de ativação e desativação do comportamento estímulo responsivo da cápsula, aqui denominados como “liga-desliga”, de modo a verificar a eficácia das cápsulas em alternar entre as formas oxidada e reduzida e de verificar qual o tempo de resposta para alteração do perfil de liberação. Para isso aplicou-se potenciais positivos e negativos de maneira alternada, com 30 minutos de permanência em cada estado de oxidação. Os resultados são apresentados em absorbância relativa, de modo a facilitar a comparação entre as duas cápsulas. A absorbância relativa foi obtida a partir da equação (5):

$$Abs_{rel} = \frac{Abs_i}{Abs_{m\acute{a}x}} \quad (5)$$

FIGURA 51: RESULTADOS DE LIGA-DESLIGA PARA LIBERAÇÃO DE BTA DA CÁPSULA CP/BTA5.



FONTE: O AUTOR, 2019.

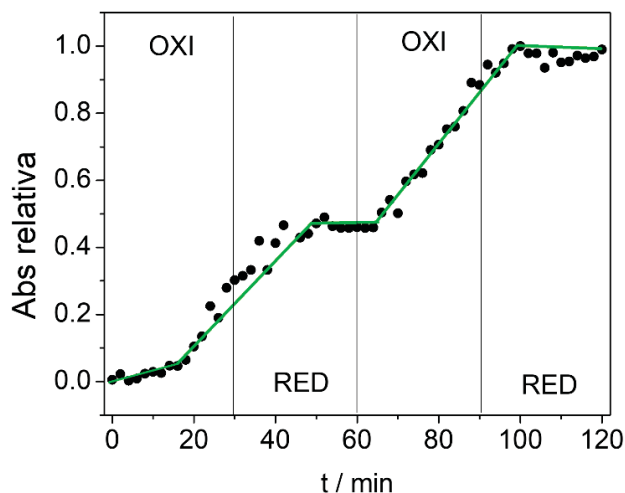
A FIGURA 51 mostra a liberação de BTA para a cápsula CP/BTA5. Inicialmente aplica-se potencial de +0,3 V de modo a oxidar o PPy. A liberação começa a acontecer de forma efetiva após 10 minutos do início da aplicação do potencial. Quando se alterna para o potencial negativo, a liberação continua a acontecer por cerca de 20 minutos, até que é interrompida, o que indica que o tempo necessário para o PPy presente na parede da cápsula alternar entre sua forma oxidada e reduzida e sofrer a contração da parede é de cerca de 20 minutos. Quando o potencial é novamente alterado para +0,3 V a liberação volta a acontecer em aproximadamente 5 minutos, o que indica que a expansão do PPy ocorre mais rapidamente do que sua contração. A segunda rampa de liberação do BTA para a CP/BTA5 é menos inclinada do que a primeira, o que pode indicar que o BTA no interior da cápsula já está se esgotando. Por fim, após a última troca de potencial para -0,5 V o tempo de resposta para diminuir novamente a liberação é de aproximadamente 10 minutos.

A FIGURA 52 mostra a liberação de BTA para a cápsula CP/BTA10. O comportamento é bastante semelhante ao da CP/BTA5, bem como os tempos de resposta entre as mudanças de estado de oxidação são aproximadamente os mesmos, como pode ser mais facilmente percebido pela FIGURA 53. A principal diferença entre os dois perfis é o aumento da liberação na re-oxidação do polímero: a cápsula CP/BTA10 apresenta um crescimento mais expressivo na re-oxidação em relação a CP/BTA5. Isso pode estar relacionado com a quantidade remanescente de BTA no núcleo da cápsula na segunda liberação. Como a CP/BTA5 tem uma concentração menor de BTA, a maior parte é liberada na primeira oxidação do PPy e



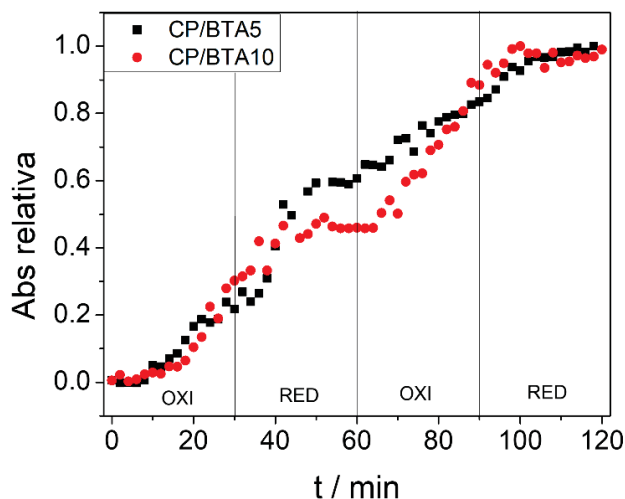
uma quantidade pequena fica disponível para a segunda liberação. Já na CP/BTA10 a primeira liberação não esgota o BTA presente no núcleo, de forma que a segunda liberação é mais expressiva.

FIGURA 52: RESULTADOS DE LIGA-DESLIGA PARA LIBERAÇÃO DE BTA DA CÁPSULA CPBTA10.



FONTE: O AUTOR, 2019.

FIGURA 53: COMPARAÇÃO ENTRE AS LIBERAÇÕES LIGA-DESLIGA PARA AS CÁPSULAS CP/BTA5 E CP/BTA10.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Poucos trabalhos na literatura relatam cápsulas com o comportamento de liberação semelhante ao das cápsulas desse trabalho. Li-Ping Lv, *et al* [20] e Ashokanand Vimalanandan, *et al* [21] relatam a síntese de cápsulas de polianilina que apresentam comportamento de liberação controlada com aplicação de potencial. Porém, a polianilina apresenta um comportamento oposto ao do polipirrol e libera o

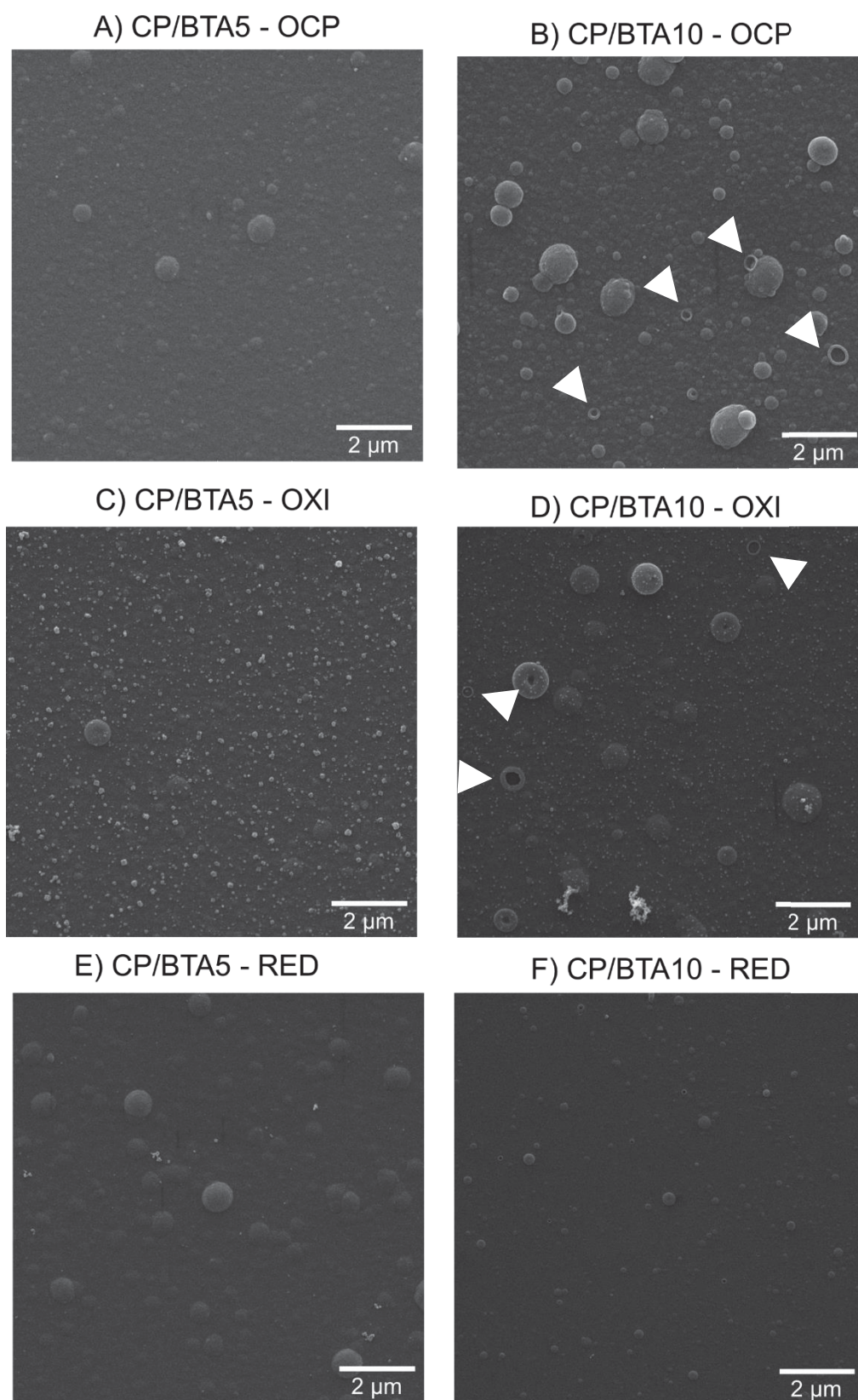


material de núcleo da cápsula em sua forma reduzida, com a aplicação de potencial negativo (-0,5V). Esse comportamento oposto da polianilina se deve à incorporação de cátions em sua estrutura mediante a redução, o que resulta em uma expansão e na consequente liberação do material de núcleo. Porém, até onde se sabe, nenhum trabalho relata esse comportamento de liberação para o PPy.

Por fim, para verificar se as cápsulas não foram destruídas e/ou danificadas durante os processos de liberação, bem como avaliar a morfologia do filme após os processos de liberação foram feitas imagens de MEV, apresentadas na FIGURA 54.

A partir das imagens de MEV apresentadas na FIGURA 54 não se evidencia a ocorrência de degradação ou delaminação durante o processo de liberação. Entretanto, observa-se um número bem menor de cápsulas, em relação à imagem anterior aos testes de liberação (FIGURA 46). O menor número de cápsulas pode ocorrer devido ao descolamento das cápsulas do eletrodo durante o processo. Essa hipótese advém da presença de “buracos” na superfície do eletrodo, indicados por setas nas imagens, onde possivelmente as cápsulas estariam ancoradas. As imagens mostram ainda formas esféricas com contornos menos definidos, que aparentam estar mais planas, devido à perda de contraste nas bordas. Isso pode indicar que as cápsulas estão “murchas”, ou seja, que simplesmente perderam parte do seu material de núcleo durante a liberação. As imagens na FIGURA 54 C e D, que mostram os eletrodos de CP/BTA5 e CP/BTA10 após a liberação sob aplicação de potencial positivo (OXI), mostram ainda pequenos pontos claros, não presentes anteriormente nas imagens, os quais podem ser atribuídos ao benzotriazol aderido ao filme após a liberação. Essa característica não está presente nos outros eletrodos pois a liberação promovida nas situações OCP e RED não é suficiente para formação dessas estruturas.

FIGURA 54: IMAGENS DE MEV DOS ELETRODOS APÓS TESTES DE LIBERAÇÃO DO BTA. AS FLECHAS INDICAM POSSÍVEIS LOCAIS DE DESCOLAMENTO DE CÁPSULAS DO ELETRODO.



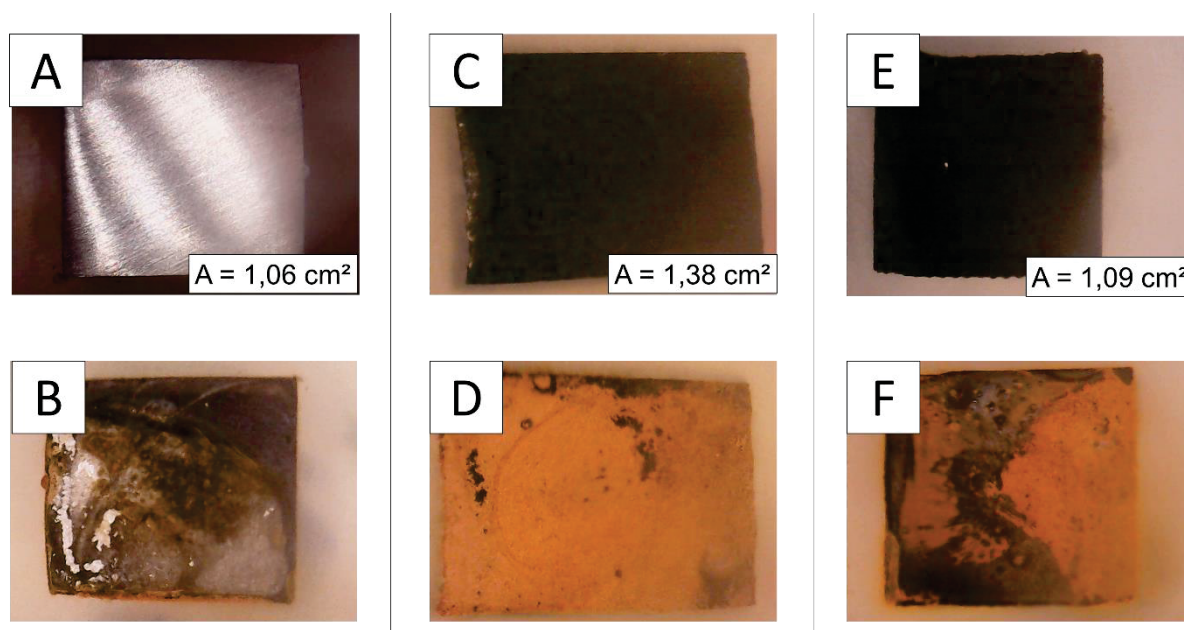
FONTE: O AUTOR, 2019.

Dessa forma, pode-se concluir a partir dos resultados apresentados nessa sessão, que o comportamento estímulo responsivo da cápsula foi confirmado, e que a alternância entre os estados oxidado e reduzido não danifica a parede da cápsula, de modo que é possível “ligar” e “desligar” a liberação do inibidor de corrosão. Isso sugere que a cápsula deve permanecer ativa em mais de um processo de liberação.

#### 4.3.3 Aplicação das cápsulas em sistemas de proteção à corrosão

De modo a verificar a ação protetora das cápsulas em um sistema corrosivo, foram realizados testes de aplicação direta em eletrodo metálico de aço AISI 1020. Avaliou-se a aparência macroscópica dos eletrodos, bem como medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, de acordo com a metodologia descrita no item 3.4.2. Os corpos de prova utilizados são mostrados na FIGURA 55, antes e depois da imersão na solução salina durante sete dias.

FIGURA 55: IMAGEM DA SUPERFÍCIE DOS CORPOS DE PROVA ANTES E DEPOIS DE SETE DIAS DE IMERSÃO EM NaCl 0,6 mol L<sup>-1</sup>. A/B) AÇO AISI 1020; C/D) FILME DE PPY; E/F) FILME DE PPY-CP/BTA10.



FONTE: O AUTOR, 2019.

No processo de corrosão do ferro, principal componente do aço AISI 1020, na presença de oxigênio, as principais reações que ocorrem são [87]:

a) Dissolução do ferro no sítio anódico:  $Fe_s \rightarrow Fe_{aq}^{2+} + 2e^-$

b) Redução do oxigênio no sítio catódico:  $2H_2O_{(l)} + O_{2(g)} + 4e^- \rightarrow 4OH_{(aq)}^-$

Os principais produtos formados durante a corrosão são o hidróxido de ferro II -  $Fe(OH)_2$ , que pode tanto se decompor em  $Fe_3O_4$ , como oxidar e formar  $Fe_2O_3$ , como indicam as reações a seguir [87]:

c) Formação de  $Fe(OH)_2$ :  $Fe_{(aq)}^{2+} + 2OH_{(aq)}^- \rightarrow Fe(OH)_{2(s)}$

d) Decomposição de  $Fe(OH)_2$ :  $3Fe(OH)_{2(s)} \rightarrow Fe_3O_{4(s)} + 2H_2O_{(l)} + H_{2(g)}$

e) Oxidação de  $Fe(OH)_2$ :  $2Fe(OH)_{2(s)} \rightarrow Fe_2O_{3(s)} + 3H_2O_{(l)}$

O óxido de ferro (III) –  $Fe_2O_3$  – apresenta coloração avermelhada e é o que comumente identifica-se como “ferrugem”, e que pode ser observado na FIGURA 55 D e F.

Na presença de cloreto, as reações de corrosão apresentadas são intensificadas, uma vez que são formados produtos de corrosão solúveis, como o  $FeCl_2$ , os quais, ao serem formados, difundem para o meio e aceleram a oxidação do metal. Além disso, há a liberação de prótons, aumentando a acidez e, consequentemente, a velocidade das reações de corrosão. As reações de corrosão em presença de cloreto são apresentadas a seguir [87]:

f)  $Fe_s + 2Cl_{(aq)}^- \rightarrow FeCl_{2(s)} + 2e^-$

g)  $FeCl_{2(s)} + Cl_{(aq)}^- \rightarrow FeCl_{3(s)} + e^-$

h)  $FeCl_{2(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + 2H_{(aq)}^+ + 2Cl_{(aq)}^-$

i)  $6FeCl_{2(s)} + O_{2(g)} + 6H_2O_{(l)} \rightarrow 6Fe_3O_{4(s)} + 12H_{(aq)}^+ + 12Cl_{(aq)}^-$

A aparência macroscópica do eletrodo metálico sem recobrimento, denominado de branco, apresentada na FIGURA 55 A e B, mostra que houve a deposição de produtos de corrosão com a coloração negra, que condiz com as características de  $Fe_3O_4$ . Durante os 7 dias de experimentos observou-se também a presença de um depósito de coloração avermelhada, que foi removido com a lavagem superficial desse eletrodo. Esse precipitado tem as características de  $Fe_2O_3$ . A aparência macroscópica dos demais eletrodos, recobertos por PPy (FIGURA 55 C/D) e recobertos por PPy+CP/BTA10 (FIGURA 55 E/F) ambos apresentam uma camada de  $Fe_2O_3$  depositada sobre o filme de proteção após os 7 dias de experimentos, indicando que também houve corrosão nessas amostras. Porém, a quantidade de  $Fe_2O_3$  depositada sobre o eletrodo PPy+CP/BTA10 é menor em relação ao eletrodo PPy, o que é um indicativo macroscópico de proteção à corrosão.

#### 4.3.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para avaliar os corpos de prova durante os 7 dias de experimento, de acordo com a metodologia apresentada na seção 3.5.2.

A impedância é expressa como um vetor em termos de números complexos, de modo que a impedância apresenta uma componente real ( $Z'$ ) e uma componente imaginária ( $Z''$ ), como mostra a equação (6):

$$Z_{total} = Z' + jZ'', \quad \text{onde } j = \sqrt{-1} \quad (6)$$

A técnica de EIS permite diversas representações gráficas dos dados coletados, de modo a obter facilmente parâmetros importantes para a avaliação da corrosão, tais como [88]:

- Resistência da solução ( $R_s$ ): É a resistência ôhmica ou não compensada da solução entre os eletrodos de trabalho e de referência;
- Resistência a polarização ( $R_p$ ): A resistência à polarização é essencialmente uma resistência à transferência de carga na superfície do metal. É um fator importante para avaliação do processo corrosivo pois, quanto maior for o valor de  $R_p$ , menos carga é transferida entre o eletrodo e a solução, ou seja, menor é a corrosão [35].
- Capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ): capacitância da dupla camada elétrica formada na interface eletrodo/solução.

No gráfico de Nyquist, ou do plano complexo, o negativo do componente imaginário da impedância ( $-Z''$ ) é plotado em função do componente real ( $Z'$ ). Já nas representações de Bode, pode-se plotar o módulo da impedância, obtido pela equação (7), ou o ângulo de fase da impedância, obtido pela equação (8) em função da frequência, geralmente representada em escala logarítmica.

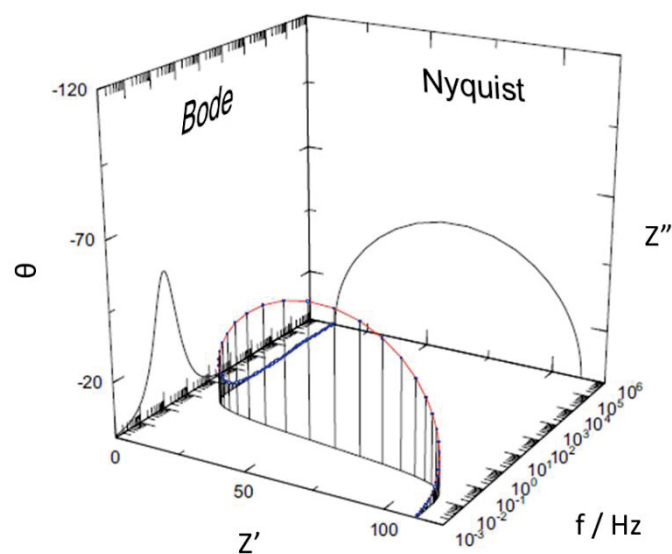
$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + jZ_{im}^2} \quad (7)$$

$$\tan(\theta) = \frac{Z''}{Z'} \quad (8)$$



O gráfico apresentado na FIGURA 56 mostra uma representação tridimensional dos dados de EIS, bem como as duas respectivas representações bidimensionais mencionadas (Bode e Nyquist). Cada uma das representações dos dados de EIS traz vantagens distintas.

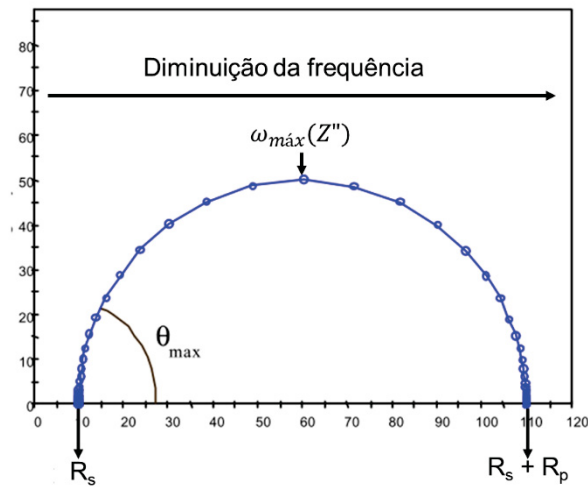
FIGURA 56: REPRESENTAÇÃO TRIDIMENSIONAL DOS DADOS DE IMPEDÂNCIA, COM AS RESPECTIVAS REPRESENTAÇÕES BIDIMENSIONAIS DE BODE E NYQUIST.



FONTE: ADAPTADO DE LASIA, A., 2014 [34].

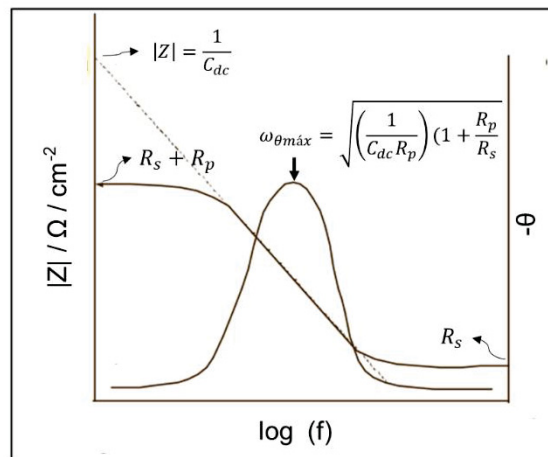
O gráfico de Nyquist (FIGURA 57), por exemplo, permite a obtenção fácil e rápida dos valores de resistência da solução ( $R_s$ ) e da resistência à polarização ( $R_p$ ) para sistemas simples, como indicado pela FIGURA 57. Na região de altas frequências (lado esquerdo do gráfico), a intersecção entre os eixos x e y apresenta o valor de  $R_s$ , enquanto na região de baixa frequência, a extrapolação do semicírculo permite a obtenção do valor de  $R_s + R_p$ .

FIGURA 57: GRAFICO DE NYQUIST CARACTERÍSTICO DE UM METAL EM SOLUÇÃO.



FONTE: ADAPTADO DE PAR, 1985 [88].

FIGURA 58: GRÁFICO DE BODE CARACTERÍSTICO DE UM METAL EM SOLUÇÃO.



FONTE: ADAPTADO DE PAR, 1985 [88].

Já o gráfico de Bode (FIGURA 58) permite uma análise mais clara do comportamento dependente da frequência do sistema em estudo. No gráfico do  $\log(|Z|)$  em função do  $\log(f)$  é possível obter o valor de  $R_s$  a partir do platô horizontal na região de altas frequências, enquanto na região de baixas frequências há a contribuição da resistência à polarização, e pode-se obter o valor de  $R_s + R_p$ . Além disso, nas frequências intermediárias, o gráfico apresenta uma linha com inclinação de -1. Extrapolando essa linha para o eixo do  $\log(|Z|)$  é possível obter o valor da capacitância da dupla camada ( $C_{dc}$ ) pela equação (9):



$$|Z| = \frac{1}{C_{dc}} \quad (9)$$

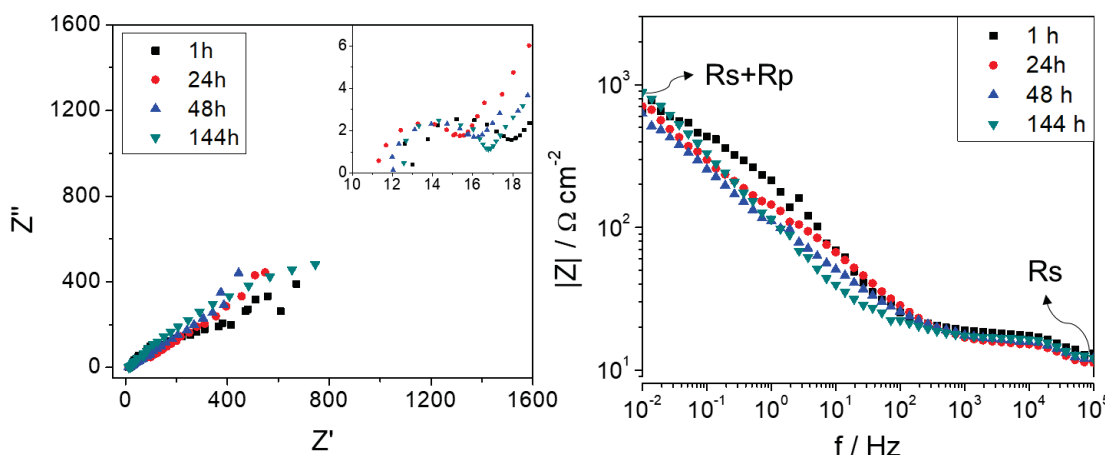
Além disso, a  $C_{dc}$  também pode ser obtida a partir do gráfico do ângulo de fase  $\theta$  em função da frequência. Quando o comportamento do sistema eletroquímico é dominado pelas componentes resistivas, nas regiões de alta e baixa frequência, o ângulo de fase é, geralmente, próximo a zero. Porém, em frequências intermediárias, o ângulo  $\theta$  aumenta, à medida que a componente imaginária da impedância aumenta. Dessa forma, a capacitância da dupla camada pode ser calculada pela equação (10):

$$\omega_{\theta_{m\acute{a}x}} = \sqrt{\left(\frac{1}{C_{dc}R_p}\right)\left(1 + \frac{R_p}{R_s}\right)} \quad (10)$$

Para diferentes sistemas, diferentes comportamentos de Nyquist e Bode podem ser observados e portanto, dependendo dos dados experimentais obtidos, uma representação pode ser preferível à outra. A resistência à polarização, ou simplesmente a resistência à transferência de carga na superfície do eletrodo, está diretamente relacionada ao fenômeno corrosivo e, de modo a facilitar a visualização de possíveis variações desse parâmetro para os dados experimentais obtidos, optou-se por apresentar os dados experimentais através do gráfico de Bode do módulo da impedância em função da frequência. No APÊNDICE 3 estão apresentados os gráficos de Nyquist e de Bode para todas as amostras.

A FIGURA 59 mostra o gráfico de Nyquist e de Bode para o metal não recoberto. Nos resultados experimentais não se observa a formação de um semicírculo completo no gráfico de Nyquist nem a formação de um platô em baixas frequências no gráfico de Bode. Porém, de forma a permitir uma análise dos valores de resistência à polarização, os valores de  $R_s$  e de  $R_p$  foram obtidos a partir dos valores do módulo da impedância nas frequências mínimas e máximas, conforme indicado no gráfico da FIGURA 59, apesar da ausência do platô característico.

FIGURA 59: GRÁFICO DE NYQUIST E BODE PARA O METAL NÃO RECOBERTO.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Assim, foram plotados os gráficos de Bode para as amostras Branco, PPY e PPY+CP/BTA10, apresentados respectivamente na

FIGURA 60, FIGURA 61 e FIGURA 62, respectivamente, para os tempos de 1 hora, 24 horas, 48 horas e 144 horas de imersão em solução salina. A partir dos gráficos foram calculados ainda os valores de resistência à polarização para cada medida de impedância, apresentados para todos os tempos analisados ao lado dos respectivos gráficos de Bode e resumidos na TABELA 5 a seguir.

TABELA 5: VALORES DE  $R_p$  ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) OBTIDOS A PARTIR DO GRÁFICO DE BODE.

AMOSTRA	$R_p$						
	1 h	24 h	48 h	72 h	96 h	120 h	144 h
<b>BRANCO</b>	649,7	694,5	613,9	622,0	900,3	972,4	875,0
<b>PPY</b>	849,4	858,9	833,3	881,9	844,7	1364,0	1253,8
<b>CPBTA10</b>	415,8	649,9	772,3	519,3	713,2	903,2	1674,2

FONTE: O AUTOR, 2019.

FIGURA 60: GRÁFICO DE BODE PARA A AMOSTRA BRANCO (ELETRODO DE AÇO AISI1020 SEM CRECOBRIMENTO) E OS RESPECTIVOS VALORES DE  $R_p$  OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DO GRÁFICO.

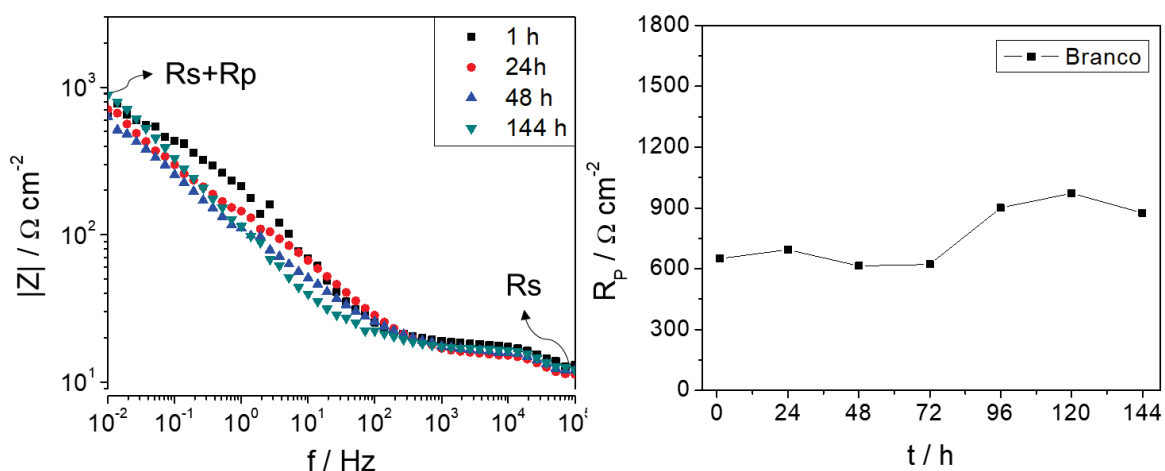


FIGURA 61: GRÁFICO DE BODE PARA A AMOSTRA PPy (ELETRODO DE AÇO AISI1020 RECOBERTO POR CAMADA DE POLIPIRROL) E OS RESPECTIVOS VALORES DE  $R_p$  OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DO GRÁFICO.

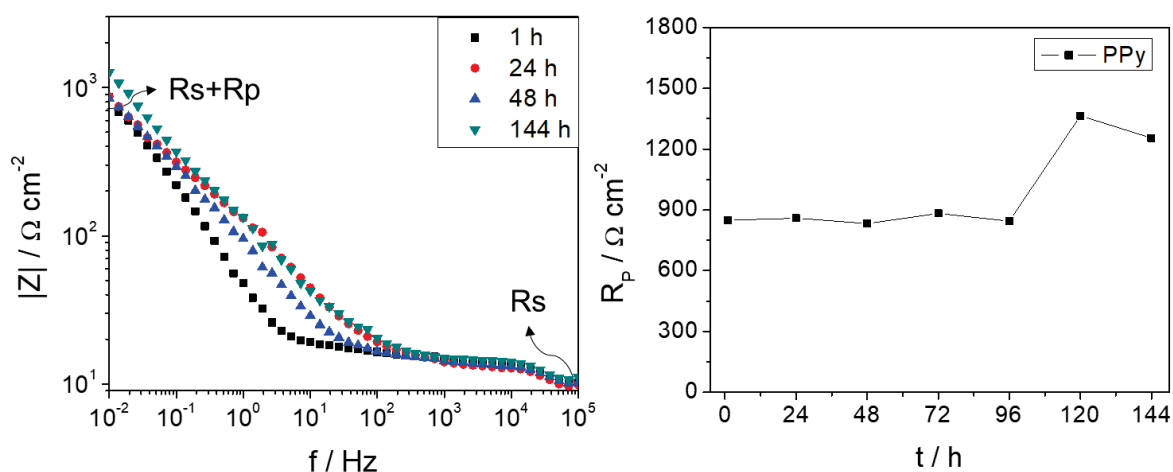
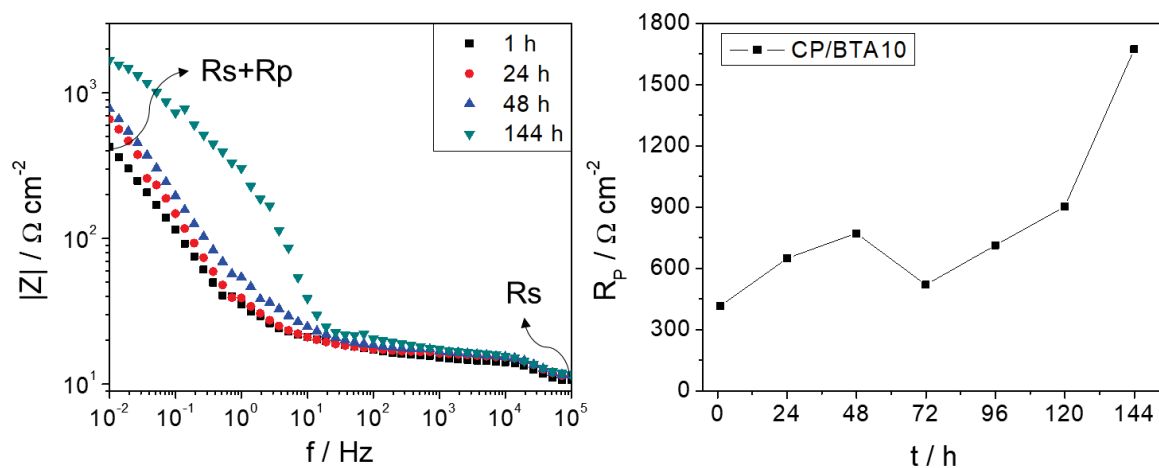


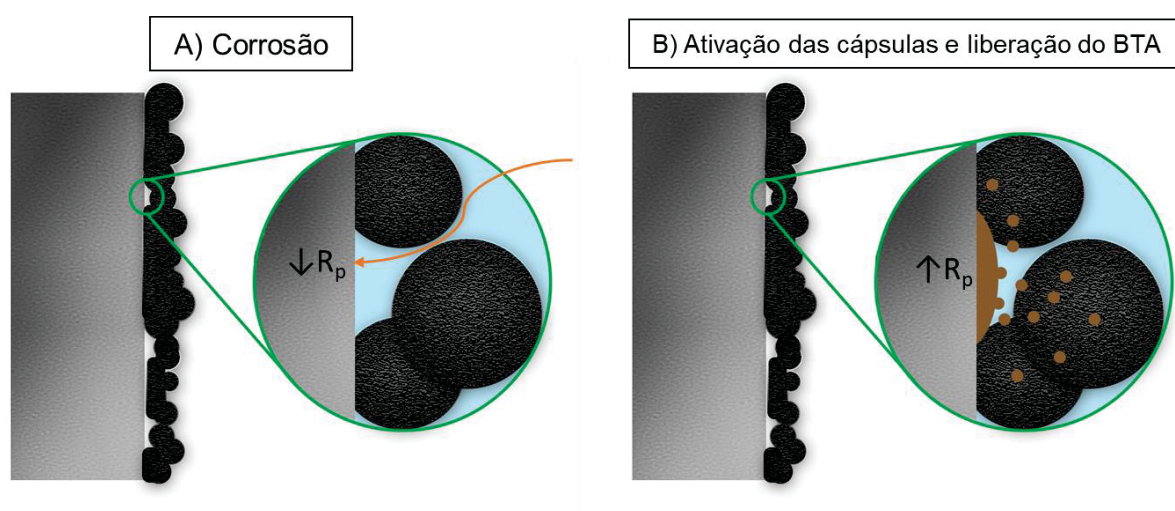
FIGURA 62: GRÁFICO DE BODE PARA A AMOSTRA PPy+CP/BTA10 (ELETRODO DE AÇO AISI1020 RECOBERTO POR CAMADA DE POLIPIRROL E CÁPSULAS CP/BTA10) E OS RESPECTIVOS VALORES DE  $R_p$  OBTIDOS ATRAVÉS DA ANÁLISE DO GRÁFICO.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Através das análises dessas figuras pode-se perceber que a resistência à polarização da chapa de aço permanece aproximadamente constante ao longo dos sete dias de experimento, com valores entre 600 e 900  $\Omega \text{ cm}^{-2}$ . Já o filme de polipirrol apresentou uma resistência a polarização ligeiramente superior, com valores entre 850 e 1300  $\Omega \text{ cm}^{-2}$ . Entretanto, ao se analisar os valores de  $R_p$  do revestimento polimérico contendo cápsulas, percebe-se que o valor inicial é de apenas 416  $\Omega \text{ cm}^{-2}$ , inferior ao do metal sem revestimento. Isso pode ser atribuído à uma deposição não-uniforme do filme de polipirrol na presença das cápsulas, gerando um filme com muitos poros ou caminhos preferenciais para a passagem da solução salina, como sugere a ilustração na FIGURA 63 A. A deposição não homogênea do filme pode ser ocasionada por diversos fatores, como por exemplo, limpeza insuficiente da superfície metálica antes da realização da deposição. Porém, após os 7 dias de análise, percebe-se um aumento de 303% na resistência a polarização dessa amostra, o que pode ser atribuído à liberação do benzotriazol frente ao início do processo corrosivo e subsequente adsorção do BTA na superfície metálica, formando um filme protetor e evitando assim a continuação do processo corrosivo [37], como sugere a ilustração da FIGURA 63 B.

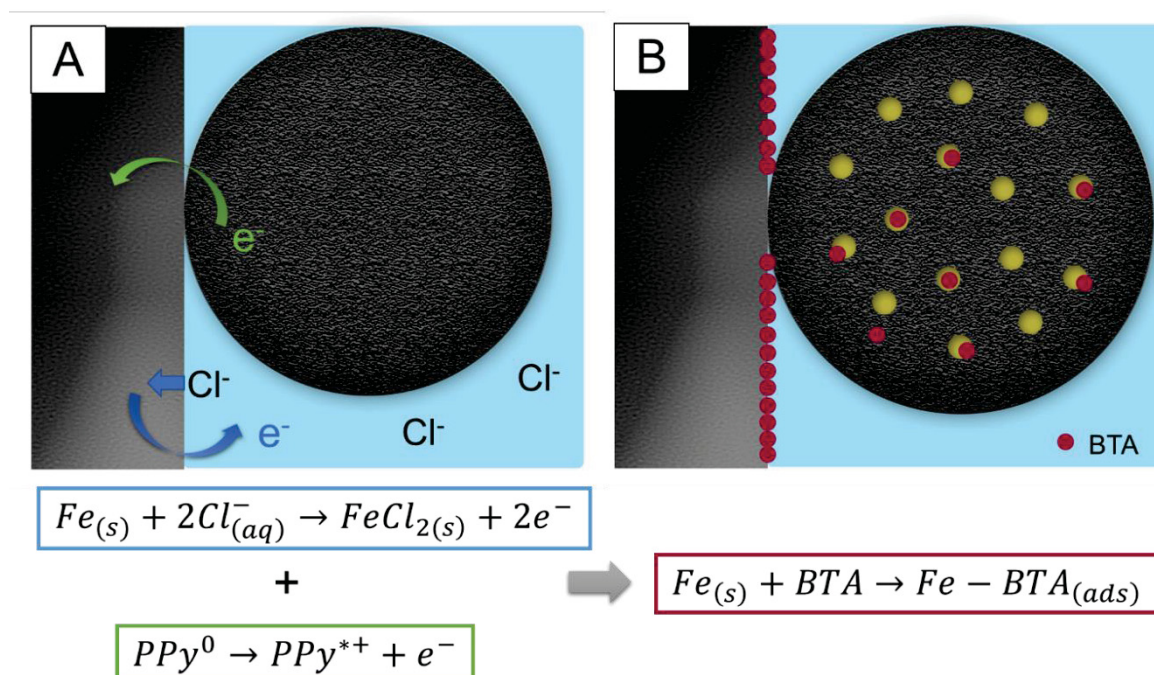
FIGURA 63: MECANISMO PROPOSTO DE AÇÃO DAS CÁPSULAS. A) FILME COM POROS E CAMINHOS PREFERENCIAIS ONDE SE INICIA O PROCESSO CORROSIVO. B) LIBERAÇÃO DO BTA E SUBSEQUENTE ADSORÇÃO NA SUPERFÍCIE METÁLICA, FORMANDO UM FILME PROTETOR.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Essa liberação do benzotriazol está de acordo com o estudo de liberação controlada realizado nesse trabalho. O mecanismo proposto para a ação da cápsula está melhor detalhado na FIGURA 64.

FIGURA 64: AÇÃO DAS CÁPSULAS PROPOSTAS EM SUBSTRATO METÁLICO. A) AO INICIAR-SE O PORCESSO CORROSIVO PROMOVE-SE A OXIDAÇÃO DA CÁPSULA. B) A CÁPSULA OXIDADA LIBERA O BTA, QUE SE DEPOSITA NO SUBSTRATO METÁLICO INTERROMPENDO O PROCESSO CORROSIVO.



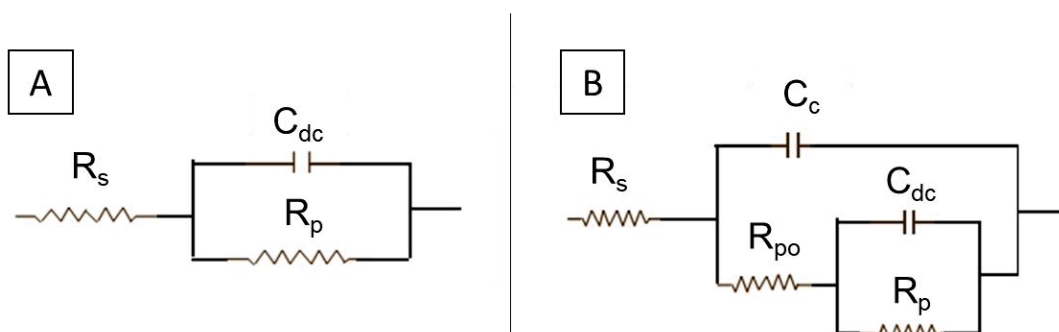
FONTE: O AUTOR, 2019.

Sugere-se que em uma área de contato entre a solução salina e o metal, tem-se início o processo corrosivo, como representado na FIGURA 64 A. A deficiência de elétrons no sítio de corrosão do substrato metálico pode promover a oxidação do polipirrol na parede da cápsula, que em seguida expande e libera o benzotriazol, o qual adsorve no metal, formando um filme protetor, como mostra a FIGURA 64 B. Porém, para a confirmação do mecanismo proposto bem como para sua compreensão de maneira mais completa, um estudo mais aprofundado da ação direta das cápsulas se faz necessário.

Após essa análise inicial dos valores da resistência de polarização, é comum que os resultados de impedância sejam ainda ser ajustados por um circuito equivalente para obtenção de valores mais precisos de acordo com o sistema estudado. Os circuitos equivalentes são montados a partir da observação do sistema físico submetido à análise de impedância, de modo que os parâmetros sejam obtidos

a partir da tendência do gráfico como um todo. Para metais em solução, por exemplo, o circuito equivalente mais simples é o apresentado na FIGURA 65 A. Esse circuito é composto por uma resistência da solução  $R_s$ , uma resistência à transferência de carga na superfície do metal  $R_p$  e uma capacitância, referente à dupla camada elétrica formada na interface metal/solução.

FIGURA 65: CIRCUITOS EQUIVALENTES UTILIZADOS PARA AJUSTE DE DADOS DE IMPEDÂNCIA PARA: A) ELETRODO EM SOLUÇÃO; B) ELETRODO REVESTIDO POR FILME POLIMÉRICO.



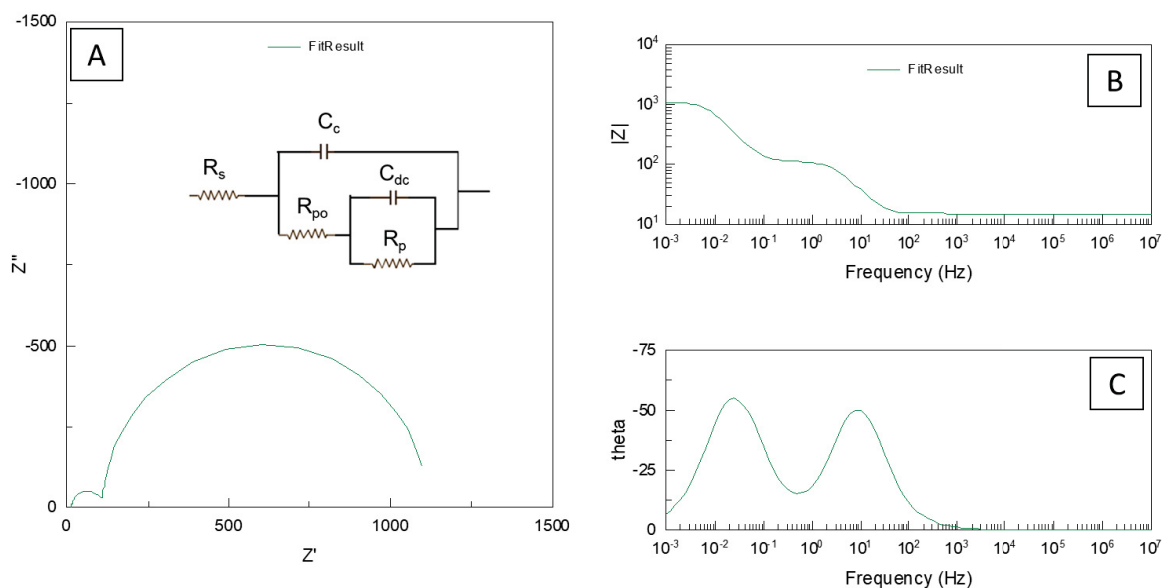
FONTE: ADAPTADO DE MANSFELD, A., 1995 [35] E PAR, 1985 [88].

Para metais com revestimentos poliméricos, outros parâmetros devem ser considerados de modo a representar melhor o sistema físico. Nesses casos, o processo corrosivo é controlado por transporte de massa por difusão no revestimento polimérico, e a impedância de Warburg é geralmente considerada. Neste caso, a corrente é defasada de  $45^\circ$  do potencial aplicado e, no espectro de Nyquist, a impedância de Warburg é caracterizada por uma reta que forma um ângulo de  $45^\circ$  com o eixo real. O circuito equivalente para esse tipo de sistema está representado na FIGURA 65 B. Esse sistema, além dos parâmetros presentes no circuito para eletrodos metálicos, é composto por uma resistência do filme polimérico, representada como  $R_{po}$  e por uma capacitância do filme de polímero, representada como  $C_c$  [35].

O comportamento teórico desse sistema está apresentado pela FIGURA 66. O gráfico de Nyquist se caracteriza pela presença de dois semicírculos e o gráfico de Bode do módulo da impedância pela frequência apresenta dois platôs, enquanto o gráfico do ângulo de fase também apresenta dois máximos.



FIGURA 66: GRÁFICOS TEÓRICOS DE A) NYQUIST E B/C) BODE PARA UM METAL COM REVESTIMENTO POLIMÉRICO.

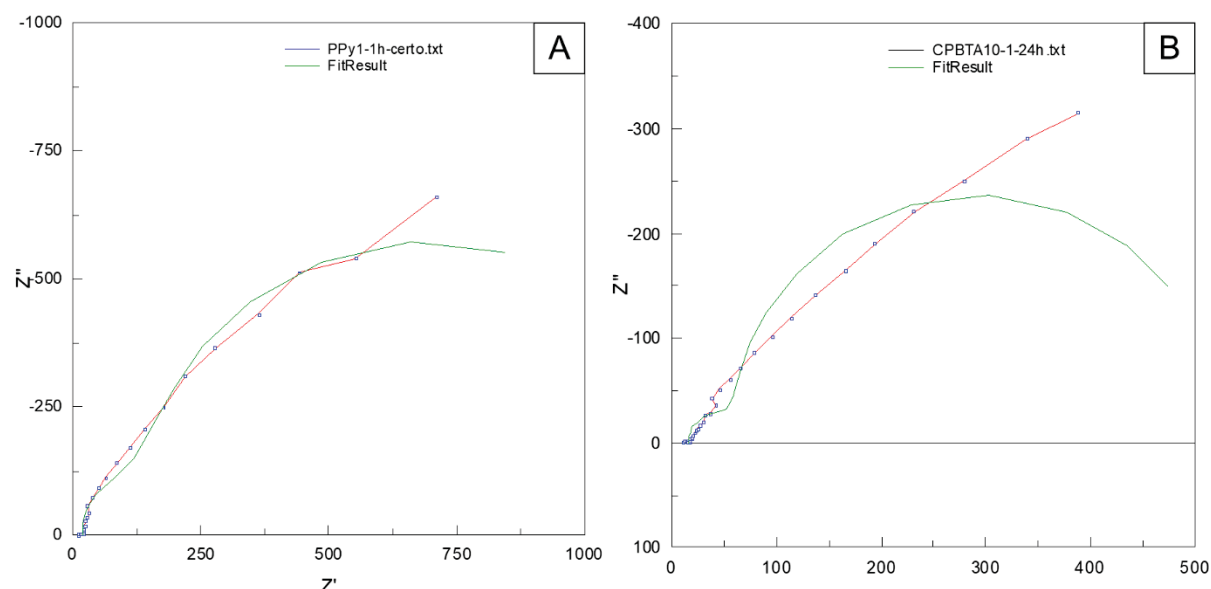


FONTE: O AUTOR, 2019.

Porém, os dados experimentais apresentam um comportamento distinto à esse comportamento teórico e, ao tentar ajustar os dados obtidos nos experimentos de impedância pelo circuito da FIGURA 65 B para os filmes de PPy e PP+CP/BTA10 obtiveram-se erros muito elevados. A FIGURA 67 mostra o gráfico de Nyquist para os eletrodos revestidos com PPy (A) e revestidos com PPy+CP/BTA10 (B). Pode-se perceber que o comportamento apresentado pelo ajuste (linha contínua) não representa com fidelidade o comportamento dos dados. Esse comportamento distinto pode ser atribuído ao fato de o circuito equivalente apresentando na FIGURA 65 B ser comumente utilizado para revestimentos poliméricos de polímeros comuns, com características isolantes [35]. Entretanto, nesse trabalho o revestimento é composto por um polímero condutor e nesse caso, o próprio revestimento conduz elétrons e, portanto, o comportamento do sistema difere do revestimento tradicional polimérico, o qual não apresenta condutividade. Dessa forma, para polímeros condutores, o sistema em questão é significativamente mais complexo e necessitaria da proposição de um novo circuito equivalente para o ajuste dos dados, o que foge ao escopo deste trabalho.



FIGURA 67: GRAFICO DE NYQUIST PARA A ELETRODO REVESTIDO COM FILME E PPy E B) ELETRODO REVESTIDO COM FILME DE PP+CP/BTA10, COM SEUS RESPECTIVOS AJUSTES FEITOS A PARTIR DO CIRCUITO EQUIVALENTE REPRESENTADO NA FIGURA 65 B.



FONTE: O AUTOR, 2019.

Desse modo, como conclusão parcial da análise da performance da cápsula em ambiente corrosivo, pode-se dizer que as mesmas apresentaram indícios de ação efetiva de proteção à corrosão, tanto a partir da análise da aparência macroscópica do eletrodo após 7 dias de imersão em solução salina, como pelas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, que mostraram um aumento de 303% na resistência à polarização para as amostras contendo cápsulas multifuncionais ao longo dos 7 dias de imersão. O uso das cápsulas, portanto, tem grande potencialidade de aplicação em revestimentos para a corrosão. Como Despachande, P. [14] sugere que possíveis defeitos do filme de polímero condutor influenciam diretamente o envelhecimento e a penetração da solução corrosiva no revestimento, a presença das cápsulas pode evitar esse fenômeno, aumentando a durabilidade e eficácia do revestimento. Além disso, por agir de forma localizada em possíveis defeitos do revestimento, a concentração de BTA necessária para promover a proteção da superfície metálica é significativamente inferior à concentração necessária para promover a proteção de uma superfície metálica limpa. A concentração máxima por área do eletrodo liberada pelas cápsulas para este estudo foi de  $0,27 \text{ mmol L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ , enquanto que estudos anteriores mostram que, isolado, o BTA apenas tem ação efetiva na proteção contra a corrosão a partir de  $10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  [63]. Isso mostra que, mesmo em baixas concentrações, a ação do anticorrosivo é bastante

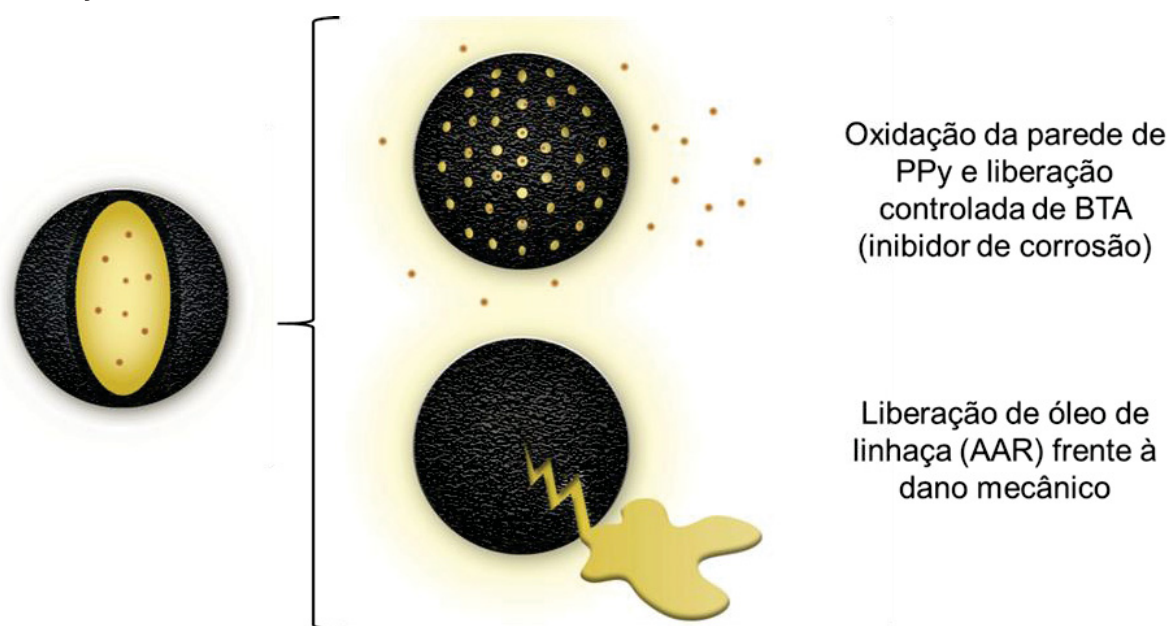
intensificada quando inserido nas cápsulas de polipirrol. Porém, estudos mais aprofundados da ação das cápsulas em ambientes corrosivos são necessários para melhor compreender o mecanismo de liberação e proteção das mesmas e comprovar sua eficácia.

Além disso, a resistência à polarização apresentada pelo filme de polímero condutor contendo cápsulas ( $\sim 1,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) é baixa quando comparada à revestimentos poliméricos tradicionais ( $\sim 20 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) [58], e em relação à sistemas inteligentes descritos anteriormente ( $\sim 30$  a  $35 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$ ) [28,58]. Por isso, sugere-se que estudos posteriores avaliem o uso da camada de polímero condutor contendo cápsulas como *primer* antes da aplicação do revestimento polimérico tradicional.

#### 4.4 AÇÕES DA CÁPSULA

Por fim, de acordo com as propriedades dos materiais formadores das cápsulas descritas neste trabalho, as mesmas podem ter duas ações distintas quando inseridas em um substrato metálico e expostas a um ambiente corrosivo, demonstradas na FIGURA 68. A primeira se origina da característica estímulo responsiva do polipirrol, o qual sofre uma mudança de conformação associada à mudança de estado de oxidação. Quando oxidado, o polipirrol sofre uma expansão, criando dutos de passagem na parede da cápsula e permitindo a saída do benzotriazol, que atua como inibidor de corrosão. Ao ser novamente reduzido o polímero sofre uma contração, impedindo a saída do BTA e permitindo então que a cápsula realize diversas liberações. A segunda é devido à característica secante do óleo de linhaça: quando submetida a um dano mecânico, a cápsula se rompe e libera o óleo de linhaça no meio, o qual seca ao entrar em contato com o oxigênio, formando uma barreira protetora na superfície onde a cápsula estiver inserida. Essa característica é bastante interessante ao se inserir as cápsulas em um revestimento orgânico, como uma tinta ou verniz, uma vez que a tinta pode se tornar auto regenerativa, aumentando seu efeito de barreira e durabilidade. O segundo efeito ainda necessita de estudos mais aprofundados para verificação da ação do óleo de linhaça, tanto isolado, como associado ao benzotriazol ou outro agente anticorrosivo.

FIGURA 68: DOIS POSSÍVEIS MODOS DE ATUAÇÃO DA CÁPSULA ESTÍMULO RESPONSIVA QUANDO INSERIDA EM UM AMBIENTE CORROSIVO. DE CIMA PARA BAIXO: EXPANSÃO DA PAREDE MEDIANTE MUDANÇA DE ESTADO DE OXIDAÇÃO DO PPy, COM CONSEQUENTE LIBERAÇÃO DO BTA; E RUPTURA POR DANO MECÂNICO.



FONTE: O AUTOR, 2019.

## 5 CONCLUSÃO

A partir de todos os dados e discussões apresentadas ao longo desse trabalho, conclui-se, de maneira geral, que foi possível realizar a síntese e caracterização das cápsulas propostas, bem como imobilizá-las em eletrodos. A partir desses eletrodos modificados com cápsulas foi possível verificar a ação estímulo responsiva da cápsula, bem como avaliar sua ação em um ambiente corrosivo.

Os estudos de estabilidade da emulsão mostraram que o surfactante Span60 não foi adequado para a síntese das cápsulas por não apresentar estabilidade suficiente frente à adição do agente oxidante. Os surfactantes Tween80 e SDBS, bem como uma mistura desses dois surfactantes, apresentaram estabilidade satisfatória nos testes de estabilidade de emulsão, formando gotículas com tamanho médio variando entre 0,4 e 1,5  $\mu\text{m}$ .

A síntese das cápsulas foi feita a partir das emulsões de T80, SDBS e da mistura T80+SDBS. As três sínteses apresentaram a formação de polipirrol na interface óleo/água, indicando que a polimerização interfacial em *soft template* é uma rota adequada para a obtenção das cápsulas propostas. Os estudos morfológicos através da MET mostram que as CP/T80 apresentam uma parede mais frágil, e polipirrol livre foi formado. As CP/SDBS apresentam parede homogênea e mais resistente, e não houve a formação de polipirrol livre, o que indica que o SDBS, além de atuar como um bom agente emulsificante, atua na orientação da parede polimérica, devido à grande afinidade do polipirrol com os íons  $\text{DBS}^-$ . A mistura de surfactantes resultou em cápsulas com parede mais homogênea, o que se atribui a presença do SDBS. Entretanto, ainda houve a formação de polipirrol livre. Por isso, considerou-se o surfactante SDBS o mais adequado para a síntese via polimerização interfacial em *soft template*. Análises de MET mostraram que as cápsulas CP/SDBS apresentaram tamanhos entre 200 nm e 700 nm.

A síntese das cápsulas contendo benzotriazol como material de núcleo foi feita pela mesma rota, utilizando-se o SDBS como surfactante. Foram utilizadas duas concentrações de BTA (5 g L<sup>-1</sup> e 10 g L<sup>-1</sup>) e para ambos os casos a formação da parede pode ser observada através de imagens de MET. As análises morfológicas mostraram também que não houve diferença significativa de tamanho com relação às cápsulas que não continham benzotriazol.

Os estudos de imobilização das cápsulas em eletrodo ITO mostram que a metodologia empregada foi satisfatória para imobilizar todas as cápsulas sintetizadas em um filme de polipirrol sintetizado eletroquimicamente. A estabilidade do filme de PPy foi otimizada através da utilização do SDBS também na etapa de deposição eletroquímica. Foi possível observar as cápsulas depositadas através de imagens de MEV e confirmar sua presença por análise de EDS.

Os estudos de liberação controlada mostraram que, apenas com a aplicação de um potencial positivo (+0,3 V), ou seja, quando o PPy se encontra oxidado, ocorreu uma liberação significativa de benzotriazol. Em potenciais negativos (-0,5 V), quando o polímero se encontra em seu estado reduzido, e no potencial de equilíbrio do sistema a liberação observada foi muito baixa, quando comparada ao estado oxidado. Portanto, é possível concluir que as cápsulas possuem característica estímulo responsiva de liberação e que apenas liberam o aditivo perante a oxidação do polipirrol da parede da cápsula.

Nos testes finais de aplicação direta das cápsulas em ambiente corrosivo, o mesmo método de imobilização utilizado nos testes de liberação controlada foi utilizado para formar um filme de PPy e um filme de PPy contendo cápsulas CP/BTA10 em superfície de aço AISI 1020. Após sete dias de imersão em solução de NaCl de concentração  $0,6 \text{ mol L}^{-1}$ , concentração aproximada da água do mar, observou-se que o filme contendo cápsulas apresentou menos depósito de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em sua superfície, em relação ao metal não protegido e filme de PPy sem cápsulas. Os estudos de EIS mostraram que o filme contendo cápsulas apresentou um aumento na resistência à polarização de 303% ao final do sétimo dia, o que sugere que a liberação do benzotriazol aconteceu mediante o início da corrosão e o mesmo adsorveu à superfície metálica, promovendo o aumento da resistência à polarização. Isso indica que a cápsula tem alta potencialidade para uso em ambientes corrosivos. Mais estudos de EIS são necessários para comprovação do mecanismo de liberação e melhor compreensão do sistema como um todo. Sugere-se que o filme de PPy+CP/BTA10 tem grande potencialidade para ser utilizado como primeira camada (*primer*), ligada diretamente à superfície metálica, aplicando-se o revestimento polimérico comercial em seguida.

## 6 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho, sugere-se como etapas futuras para continuação do estudo da aplicação de polímeros condutores na preparação de cápsulas estímulo responsivas.

- Realizar a síntese das cápsulas utilizando outros polímeros condutores, como PEDOT ou PANi, bem como avaliar e otimizar os parâmetros de síntese para esses polímeros e se a rota proposta nesse trabalho pode ser aplicada para qualquer polímero condutor, ou se há a necessidade da criação de outras metodologias de síntese.
- Estudar em maiores detalhes a encapsulação do benzotriazol, bem como avaliar parâmetros como quantidade efetiva de BTA encapsulada e quantidade máxima de BTA que pode ser inserida no núcleo das cápsulas, os quais não foram avaliados nesse trabalho.
- Estudos mais detalhados de EIS são necessários para melhorar a compreensão do mecanismo de liberação do BTA do núcleo das cápsulas e sua subsequente adsorção na superfície metálica. Pode-se ainda propor um circuito equivalente para análise mais detalhada dos parâmetros de impedância, proporcionando uma compreensão maior do sistema de proteção à corrosão.
- Avaliar a ação do óleo de linhaça como agente de auto reparação através de testes de danos mecânicos e subsequente observação em microscópio eletrônico de varredura, para verificar se a liberação do óleo de linhaça apresenta uma regeneração suficiente da superfície.
- Pode-se ainda estudar a encapsulação de outros agentes de auto reparação e outros agentes anticorrosivos.
- Por fim pode-se ainda buscar outras aplicações para as cápsulas estímulo responsivas e modificá-las de acordo com a aplicação proposta.

## REFERÊNCIAS

- [1] Wang, T.; Farajollahi, M.; et al. Electroactive polymers for sensing. **Interface Focus**, v. 6, 2016.
- [2] Zhao, S.; Li, J.; et al. Recent Advancements in Flexible and Stretchable Electrodes for Electromechanical Sensors : Strategies , Materials , and Features. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, p. 12147–12164, 2017.
- [3] Someya, T.; Bao, Z.; et al. The rise of plastic bioelectronics. **Nature**, v. 540, 2016.
- [4] Bar-Cohen, Y. Electroactive polymers as artificial muscles - capabilities, potentials and challenges. **ASCE**, v. c, p. 188–196, 2000.
- [5] Rogers, C.A. Intelligent Material Systems - The Dawn of a New Materials Age. **Journal of Intelligent Materials Systems and Structures**, v. 4, n. January, p. 4–12, 1993.
- [6] Hanselka, H., Nuffer, J. Intelligent materials. In: H-J Bullinger (Ed.); **Technology Guide: Principles, Applications and Trends**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 48–51.
- [7] Anton, S.R.; Sodano, H.A. A review of power harvesting using piezoelectric materials (2003 – 2006). **Smart Materials and Structures**, v. 16, p. R1–R21, 2007.
- [8] White, S.R.; Blaiszik, B.J.; et al. Self-healing polymers and composites. **American Scientist**, v. 99, n. October, p. 392–399, 2011.
- [9] Stuart, M.A.C.; Huck, W.T.S.; et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials. **Nature Materials**, v. 9, n. 2, p. 101–113, 2010.
- [10] Takeoka, Y.; Aoki, T.; et al. Electrochemical control of drug release from redox-active micelles. **Journal of Controlled Release**, v. 33, n. 1, p. 79–87, 1995.
- [11] Svirskis, D.; Travas-Sejdic, J.; et al. Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. **Journal of Controlled Release**, v. 146, n. 1, p. 6–15, 2010.
- [12] Abidian, M.R.; Kim, D.H.; et al. Conducting-polymer nanotubes for controlled drug release. **Advanced Materials**, v. 18, n. 4, p. 405–409, 2006.
- [13] Rohwerder, M.; Michalik, A. Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success? **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 3 SPEC. ISS., p. 1301–1314, 2007.
- [14] Deshpande, P.P.; Jadhav, N.G.; et al. Conducting polymers for corrosion protection: A review. **Journal of Coatings Technology Research**, v. 11, n. 4, p. 473–494, 2014.



[15] Zhu, D.Y.; Rong, M.Z.; et al. Self-healing polymeric materials based on microencapsulated healing agents: From design to preparation. **Progress in Polymer Science**, v. 49–50, p. 175–220, 2014.

[16] Suryanarayana, C.; Rao, K.C.; et al. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 1, p. 72–78, 2008.

[17] Samadzadeh, M.; Boura, S.H.; et al. Tung oil: An autonomous repairing agent for self-healing epoxy coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 70, n. 4, p. 383–387, 2011.

[18] Jiang, Y. Micro- and nano-encapsulation and controlled-release of phenolic compounds and other food ingredients. 2009.

[19] Dey, N.S.; Majumdar, S.; et al. Multiparticulate Drug Delivery Systems for Controlled Release. **Tropical Journal of Pharmaceutical Research**, v. 7, n. September, p. 1067–1075, 2008.

[20] Lv, L.P.; Zhao, Y.; et al. Redox responsive release of hydrophobic self-healing agents from polyaniline capsules. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 38, p. 14198–14205, 2013.

[21] Vimalanandan, A.; Lv, L.P.; et al. Redox-responsive self-healing for corrosion protection. **Advanced Materials**, v. 25, n. 48, p. 6980–6984, 2013.

[22] Revie, R.W.; Uhlig, H.H. **Corrosion and Corrosion Control**. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Ltd, 2008.

[23] Niu, Z.; Yang, Z.; et al. Polyaniline-Silica Composite Conductive Capsules and Hollow Spheres. **Advanced Functional Materials**, v. 13, n. 12, p. 949–954, 2003.

[24] Tan, C.K.; Blackwood, D.J. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, v. 45, n. 3, p. 545–557, 2003.

[25] Tatiya, P.D.; Hedao, R.K.; et al. Novel polyurea microcapsules using dendritic functional monomer: Synthesis, characterization, and its use in self-healing and anticorrosive polyurethane coatings. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 4, p. 1562–1570, 2013.

[26] Liu, F.; Urban, M.W. Recent advances and challenges in designing stimuli-responsive polymers. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 35, n. 1–2, p. 3–23, 2010.

[27] Inzelt, G. **Conducting polymers, A new era in Electrochemistry**. Springer, 2014.

[28] Silva, B.C. da Microcápsula multifuncional para aplicação em revestimentos inteligentes. p. 1–94, 2018.

[29] Singh, M.N.; Hemant, K.S.Y.; et al. Microencapsulation: A promising technique for controlled drug delivery. **Research in Pharmaceutical Sciences**, v. 5,

n. 2, p. 65–77, 2010.

[30] Alaneme, K.K.; Bodunrin, M.O. Self-healing using metallic material systems – A review. **Applied Materials Today**, v. 6, p. 9–15, 2017.

[31] Schweitzer, P.A. **Fundamentals of Corrosion**. CRC Press, 2010.

[32] Dariva, C.G., Galio, A.F. Corrosion Inhibitors – Principles , Mechanisms and Applications. In: **Developments in Corrosion Protection**. 2014, p. 365–380.

[33] Schweitzer, P. a. **Paint and Coatings - Applications and Corrosion Resistance**. 2006.

[34] Lasia, A. **Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications**. 2014.

[35] Mansfeld, F. Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 25, p. 187–202, 1995.

[36] Amirudin, A.; Thieny, D. Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals. **Progress in Organic Coatings**, v. 26, n. 1, p. 1–28, 1995.

[37] Ababneh, A.; Sheban, M.; et al. Effect of Benzotriazole Derivatives on Steel Corrosion in Solution Simulated Carbonated Concrete. **Jordan Journal of Civil Engineering**, v. 3, n. 1, p. 91–102, 2009.

[38] Fridman Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH). **Journal of the Chemical Society, Chemical Communications**, n. 16, p. 578–580, 1977.

[39] Bakhshi, A.K.; Bhalla, G. Electrically conducting polymers: Materials of the twentyfirst century. **Journal of Scientific & Industrial Research**, v. 63, n. September, p. 715–728, 2004.

[40] Mora-Huertas, C.E.; Fessi, H.; et al. Polymer-based nanocapsules for drug delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 385, n. 1–2, p. 113–142, 2010.

[41] Galaev, I.Y.; Matiasson, B. “Smart” polymers and what they could do in biotechnology and medicine. **Tends in Biotechnology**, v. 17, n. 4, p. 335–340, 1999.

[42] Tallman, D.E.; Spinks, Æ.G.; et al. Electroactive conducting polymers for corrosion control. p. 73–84, 2002.

[43] Kausaite-Minkstiniene, A.; Mazeiko, V.; et al. Evaluation of chemical synthesis of polypyrrole particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 483, p. 224–231, 2015.

[44] Chitte, H.K.; Shinde, G.N.; et al. Synthesis of Polypyrrole Using Ferric Chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) as Oxidant Together with Some Dopants for Use in Gas Sensors. **Journal of Sensor Technology**, v. 01, n. 02,

p. 47–56, 2011.

[45] Wei, Z.; Wan, M. Hollow microspheres of polyaniline synthesized with an aniline emulsion template. **Advanced Materials**, v. 14, n. 18, p. 1314–1317, 2002.

[46] Lopes, L.C.; Simas-Tosin, F.F.; et al. Effect of low and high methoxyl citrus pectin on the properties of polypyrrole based electroactive hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 155, p. 11–18, 2017.

[47] Zhang, X.; Zhang, J.; et al. Controllable synthesis of conducting polypyrrole nanostructures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 3, p. 1158–1165, 2006.

[48] Samadzadeh, M.; Boura, S.H.; et al. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules. **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n. 3, p. 159–164, 2010.

[49] Alam, M.; Akram, D.; et al. Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 469–479, 2014.

[50] Dar, M.A. A review: plant extracts and oils as corrosion inhibitors in aggressive media. **Industrial Lubrication and Tribology**, v. 63, n. 4, p. 227–233, 2011.

[51] Mallégol, J.; Lemaire, J.; et al. Drier influence on the curing of linseed oil. v. 39, p. 107–113, 2000.

[52] Walker, R. The use of benzotriazole as a corrosion inhibitor for copper. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 17, n. 9, p. 9–15, 1970.

[53] Finšgar, M.; Milošev, I. Inhibition of copper corrosion by 1,2,3-benzotriazole: A review. **Corrosion Science**, v. 52, n. 9, p. 2737–2749, 2010.

[54] Allam, N.K.; Nazeer, A.A.; et al. A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, p. 961–969, 2009.

[55] Polewska, W.; Vogt, M.R.; et al. In Situ STM Study of Cu (111) Surface Structure and Corrosion in Pure and Benzotriazole-Containing Sulfuric Acid Solution. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 111, p. 10440–10451, 1999.

[56] Bott, R. **Surfactant Science and Technology**. 2014.

[57] Tadros, T.F. Emulsion Formation, Stability, and Rheology. In: **Emulsion Formation and Stability**. Wiley-VCH, 2013, p. 1–76.

[58] Leal, D.A. Síntese e caracterização de microcápsulas com dupla-função contendo óleo de linhaça e benzotriazol para aplicação em revestimentos anticorrosivos inteligentes. 2016.

[59] Achi, A. Al; Shrivastava, P. Preparation of Flaxseed Oil Emulsions. **Journal of Pharmaceutical & Scientific Innovation**, v. 4, n. 4, p. 215–216, 2015.

- [60] Sigma-Aldrich Product Catalog Online: Span60. 2018.
- [61] Sigma-Aldrich Product Catalog Online: Tween80. 2019.
- [62] Hostert, L.; Alvarenga, G. De; et al. Sonoelectrodeposition of poly(pyrrole) films: Electrochemical and morphological effects caused by the ultrasonic amplitude. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 774, p. 31–35, 2016.
- [63] Campos, R.; Faez, R.; et al. Síntese do polipirrol com surfactantes aniônicos visando aplicações como absorvedores de micro-ondas. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 24, n. 3, p. 351–359, 2014.
- [64] Sigma-Aldrich Product Catalog Online: SDBS. 2018.
- [65] Cucheval, A.; Chow, R.C.Y. A study on the emulsification of oil by power ultrasound. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 15, n. 5, p. 916–920, 2008.
- [66] Mahdi Jafari, S.; He, Y.; et al. Nano-emulsion production by sonication and microfluidization - A comparison. **International Journal of Food Properties**, v. 9, n. 3, p. 475–485, 2006.
- [67] Hashtjin, A.M.; Abbasi, S. Optimization of ultrasonic emulsification conditions for the production of orange peel essential oil nanoemulsions. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 5, p. 2679–2689, 2015.
- [68] Djakovis, L.; Doki, P.; et al. Action of emulsifiers during homogenization of o / w emulsions. v. 1000, p. 993–1000, 1987.
- [69] Palazolo, G.G.; Sorgentini, D.A.; et al. Coalescence and flocculation in o/w emulsions of native and denatured whey soy proteins in comparison with soy proteins isolates. **Food Hydrocolloids**, v. 19, p. 595–604, 2005.
- [70] Reddy, S.R.; Melik, D.H.; et al. Emulsion stability-theoretical studies on simultaneous flocculation and creaming. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 82, n. 1, p. 116–127, 1981.
- [71] Shaw, D.J. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. p. 76–78, 1992.
- [72] Zotti, G.; Schiavon, G. Spectroelectrochemical determination of polarons in polypyrrole and polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 30, n. 2, p. 151–158, 1989.
- [73] Rapta, P.; Neudeck, A.; et al. In situ EPR / UV – VIS spectroelectrochemistry of polypyrrole redox cycling. n. 3, 1998.
- [74] Su, N.; Li, H.B.; et al. Synthesis and characterization of polypyrrole doped with anionic spherical polyelectrolyte brushes. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 9, p. 697–705, 2012.
- [75] Xin, P.; Jin, B.; et al. Facile Synthesis of Sulfur–Polypyrrole as Cathodes for Lithium–Sulfur Batteries. **ChemElectroChem**, v. 4, n. 1, p. 115–121, 2017.
- [76] Fu, Y.; Manthiram, A. Core-shell structured sulfur-polypyrrole composite

cathodes for lithium-sulfur batteries. **RSC Advances**, v. 2, n. 14, p. 5927–5929, 2012.

[77] Lazzari, M.; Chiantore, O. Drying and oxidative degradation of linseed oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 2, p. 303–313, 1999.

[78] Téllez, G.L. Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages. **Superficies y Vacío**, v. 22, n. 1, p. 5–10, 2009.

[79] Mosiewicki, M.; Aranguren, M.I.; et al. Mechanical properties of linseed oil monoglyceride maleate/styrene copolymers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 3, p. 825–836, 2005.

[80] Xing, S.; Zhao, G. Morphology and thermostability of polypyrrole prepared from SDBS aqueous solution. **Polymer Bulletin**, v. 57, n. 6, p. 933–943, 2006.

[81] Sumida, T.; Wada, Y.; et al. Electrochemical preparation of macroporous polypyrrole films with regular arrays of interconnected spherical voids. **Chemical Communications**, n. 17, p. 1613–1614, 2000.

[82] Hwang, B.J.; Santhanam, R.; et al. Evaluation of Structure, Nucleation and Growth Mechanism of Electropolymerized Polypyrrole on Highly Oriented Pyrolytic Graphite Electrode. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, n. 6, p. 2252–2257, 2000.

[83] Sharma, R.K.; Rastogi, A.C.; et al. Pulse polymerized polypyrrole electrodes for high energy density electrochemical supercapacitor. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 2, p. 268–272, 2008.

[84] Shinde, S.S.; Gund, G.S.; et al. Morphological modulation of polypyrrole thin films through oxidizing agents and their concurrent effect on supercapacitor performance. **Electrochimica Acta**, v. 119, p. 1–10, 2014.

[85] Marchesi, L.F.Q.P.; Simões, F.R.; et al. Investigation of Polypyrrole Degradation Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 31, p. 9570–9575, 2011.

[86] Sankoh, S.; Vagin, M.Y.; et al. Colloid electrochemistry of conducting polymer: towards potential-induced in-situ drug release. **Electrochimica Acta**, v. 228, p. 407–412, 2017.

[87] Craig, B.; Anderson, D. **Handbook of corrosion data**. 1994.

[88] PAR Application Note AC-1: Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. p. 1–13, 1985.

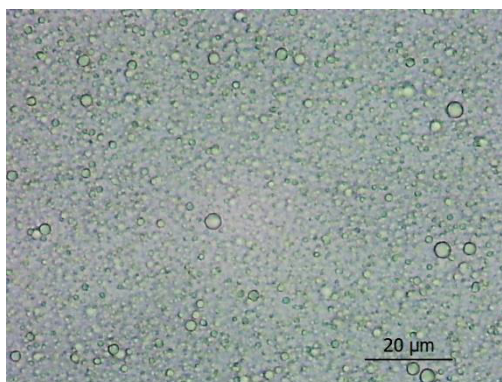


## APÊNDICE 1 – DETALHAMENTO DOS CÁLCULOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO

### 1.1 Microscopia óptica

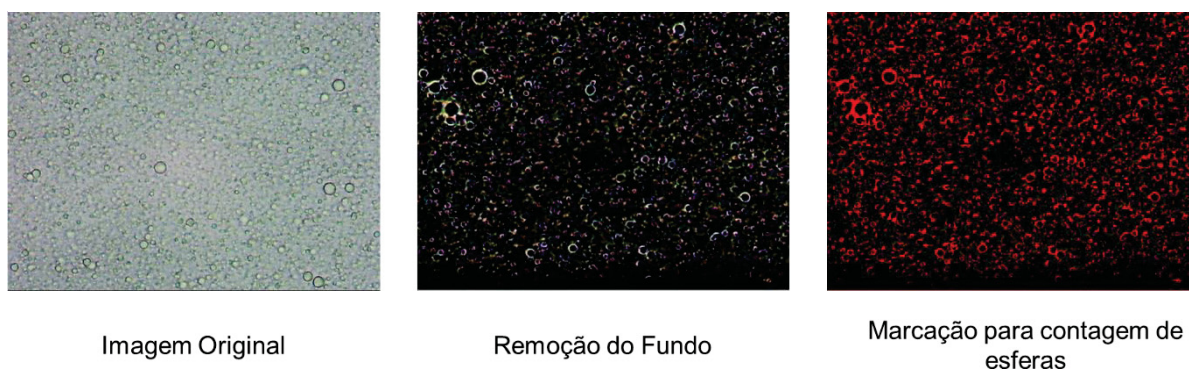
Todos os cálculos de distribuição de tamanho para obtenção de diâmetro médio durante os estudos de formação e estabilidade das emulsões foram realizadas de acordo com a metodologia descrita a seguir. Inicialmente foi obtida uma imagem de microscopia óptica a partir do microscópio ótico Nikon® modelo Alphaphot-2 YS2 através do software gratuito Micam®, como representada na Figura 1 a seguir.

Figura 1: Imagem de microscopia óptica de emulsão de Span 60.



Em seguida essa imagem é adicionada ao software Image J e define-se a escala utilizada pelo software a partir da barra de tamanho da imagem. Em seguida, as gotículas são demarcadas através da remoção do fundo e posterior demarcação das bordas em vermelho, como mostra a sequência de imagens da Figura 2.

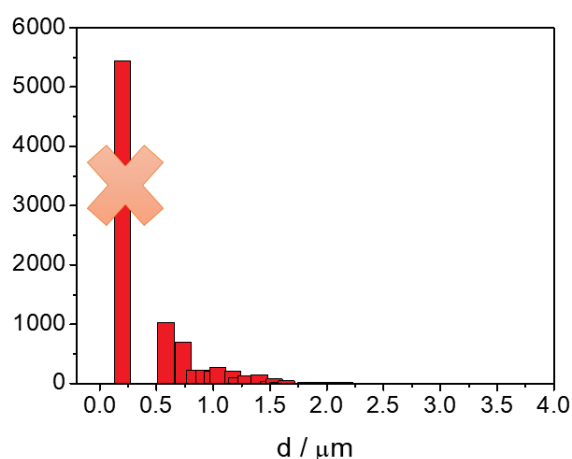
Figura 2: Sequência de etapas para contagem e medição das gotículas de emulsão.



Em seguida utiliza-se a ferramenta “*Analyse Particles*” para obter os tamanhos medidos e o número de esferas medidas com aqueles determinados tamanhos. Esse

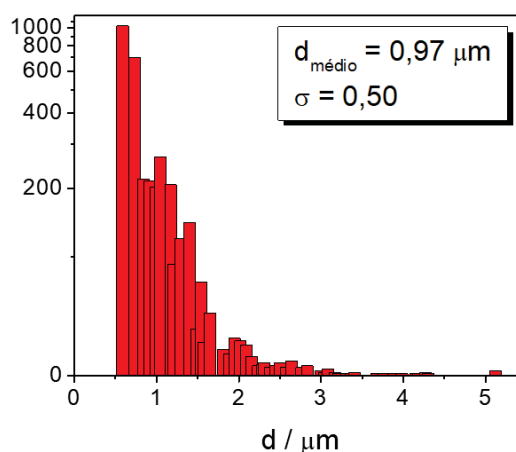
procedimento é feito para 3 imagens e, a partir dos dados combinados das três imagens, se obtém um histograma como o da Figura 3. Porém, observa-se uma contagem muito elevada em tamanhos muito pequenos e observou-se que essa contagem provém de pixels vermelhos aleatórios, originados na última etapa de demarcação do software Image J®. Por isso, essa contagem foi desconsiderada, visto que não é referente às gotículas de emulsão.

Figura 3: Histograma obtido a partir dos dados de distribuição de tamanhos do software Image J®.



Dessa forma, desconsiderando-se essa contagem inicial, é possível obter uma distribuição de tamanhos mais consistente, como mostra a Figura 4. A partir dos dados desse histograma calcula-se o diâmetro médio, desvio padrão e erro amostral utilizando-se o Microsoft Excel®.

Figura 4: Histograma corrigido com distribuição de tamanho e dados de diâmetro médio e desvio padrão.





Os cálculos de diâmetro médio foram feitos utilizando-se a equação a seguir para média populacional ponderada, sendo  $f_i$  o número de contagens para cada diâmetro  $d_i$ , e sendo  $n$  o número total de gotículas contadas:

$$d_{\text{médio}} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i \cdot f_i}{n}$$

Os cálculos de desvio padrão foram feitos de acordo com a equação a seguir:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (d_i - d_{\text{médio}})^2 \cdot f_i}{n - 1}}$$

O erro em relação a média foi calculado a partir da seguinte relação, válida para  $n \geq 30$ :

$$\text{Erro} = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$$

Com os dados de diâmetro médio e erro amostral são gerados os gráficos mostrados no texto desse trabalho.

## APÊNDICE 2 – ESPECTROS DE UV-VIS NA LIBERAÇÃO CONTROLADA

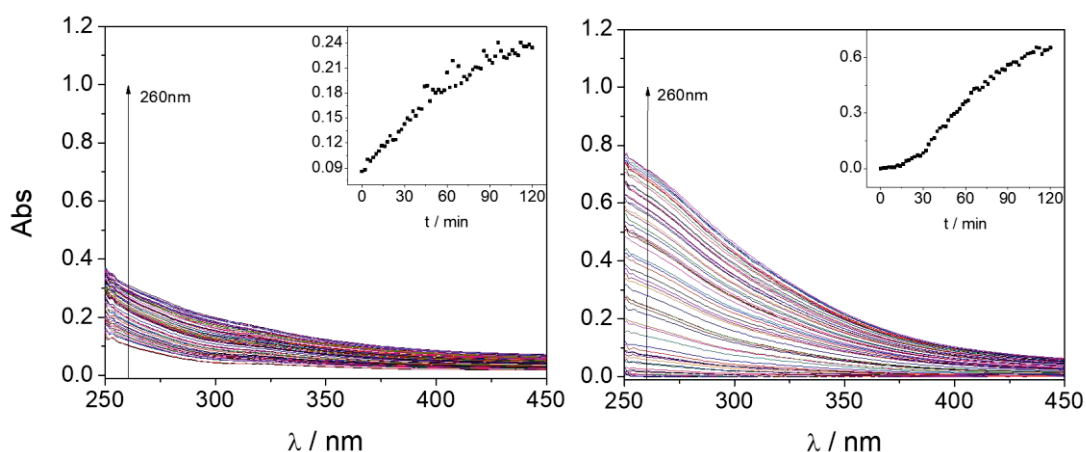
Os estudos de liberação controlada foram realizados em duplicata e aqui são apresentados os espectros de UV -Vis, obtidos a cada 2 minutos durante duas horas para as duas cápsulas estudadas (CP/BTA5 e CP/BTA10). A partir desses dados foram obtidos os gráficos apresentados na sessão 4.3.3 desse trabalho.

### 1. CP/BTA5

#### 1.1 E = +0,3 V (Oxidado)

Para a aplicação de potencial positivo e consequente oxidação da parede de PPy nas cápsulas CP/BTA5 foram obtidos os dois espectros apresentados a seguir.

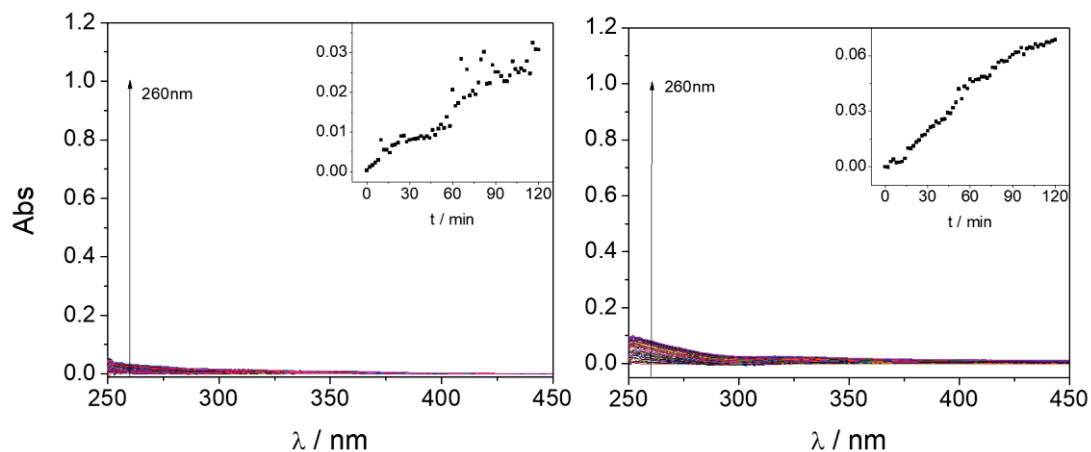
Figura 5: Espectros de UV-Vis para cápsula CP/BTA5 sob aplicação de potencial positivo (+0,3 V)



#### 1.2 E = -0,5 V (Reduzido)

Para a aplicação de potencial negativo e consequente redução da parede de PPy nas cápsulas CP/BTA5 foram obtidos os dois espectros apresentados a seguir.

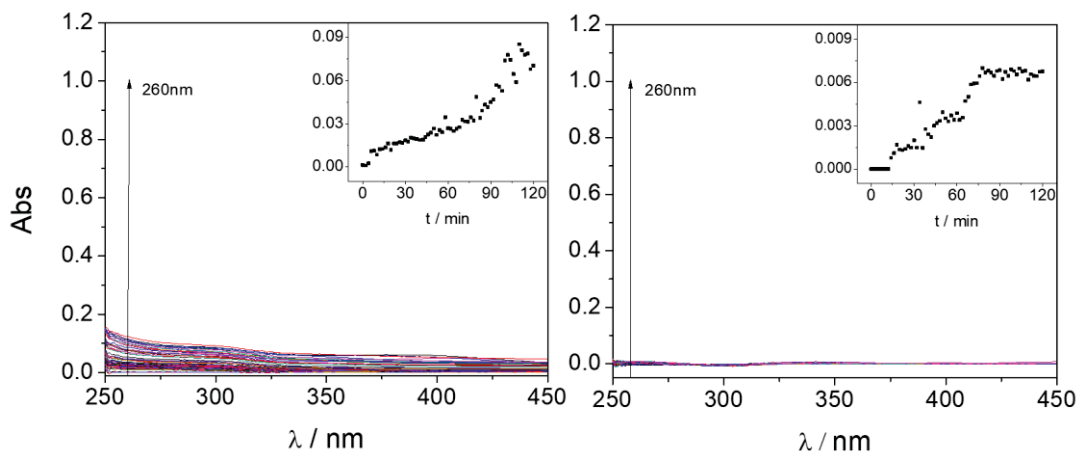
Figura 6: Espectros de UV-Vis para cápsula CP/BTA5 sob aplicação de potencial negativo (-0,5 V)



### 1.3 OCP

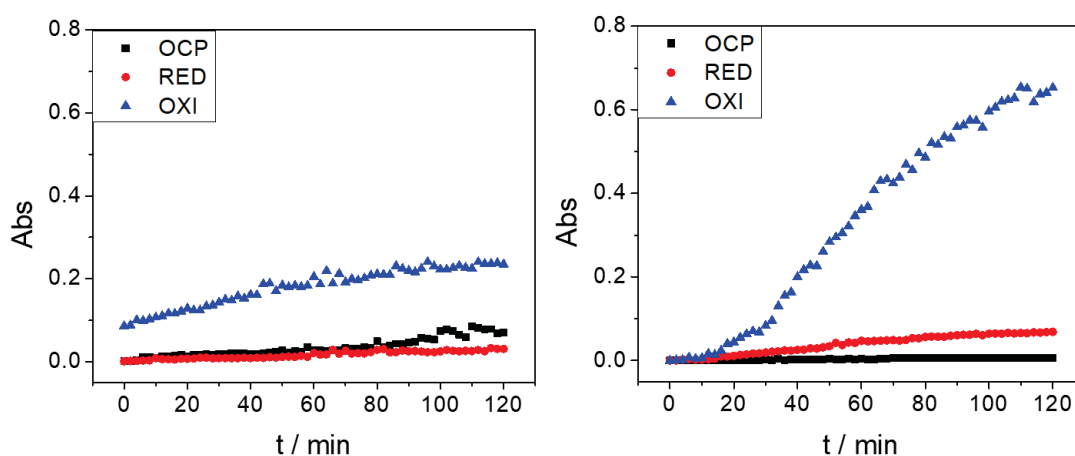
Para o potencial de circuito aberto, ou potencial de equilíbrio do sistema estudado, que se manteve em torno de +0,1 V, nas cápsulas CP/BTA5 foram obtidos os dois espectros apresentados a seguir.

Figura 7: Espectros de UV-Vis para cápsula CP/BTA5 sob aplicação de potencial de circuito aberto.



Os resultados das duplicadas podem ser comparados nos gráficos a seguir.

Figura 8: Comportamentos de liberação para as cápsulas CP/BTA5.



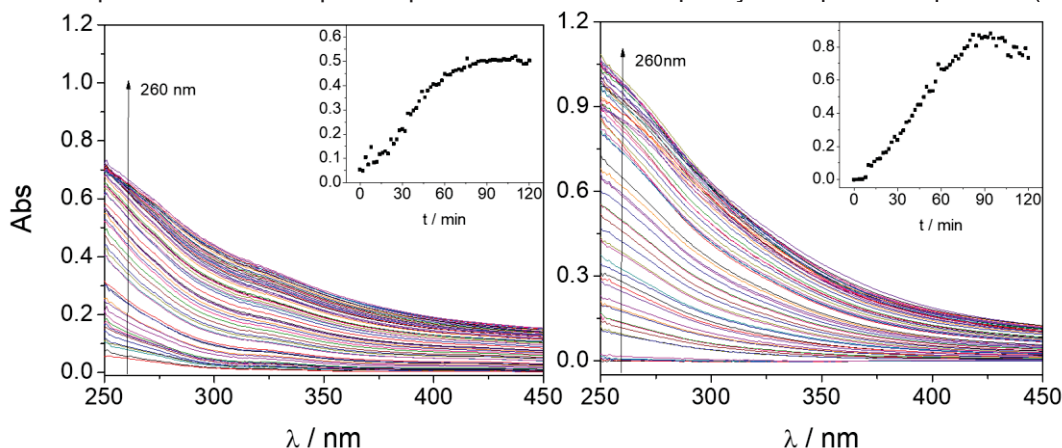
Nota-se que os valores obtidos não são exatamente os mesmos, porem o comportamento de liberação é reprodutível. A reprodutibilidade de valores não é satisfatória visto que o número de cápsulas imobilizadas em cada eletrodo pode variar, o que consequentemente resulta em uma concentração liberada distinta e a valores distintos de absorção durante a liberação. Porém, é possível perceber que para todos os casos a liberação do benzotriazol quando o PPy se encontra oxidado é muito mais significativa do que nos outros dois casos, o que indica que a liberação realmente é acionada pela aplicação de potencial.

## 2. CP/BTA10

### 2.1 $E = +0,3$ V (Oxidado)

Para a aplicação de potencial positivo e consequente oxidação da parede de PPy nas cápsulas CP/BTA10 foram obtidos os dois espectros apresentados a seguir.

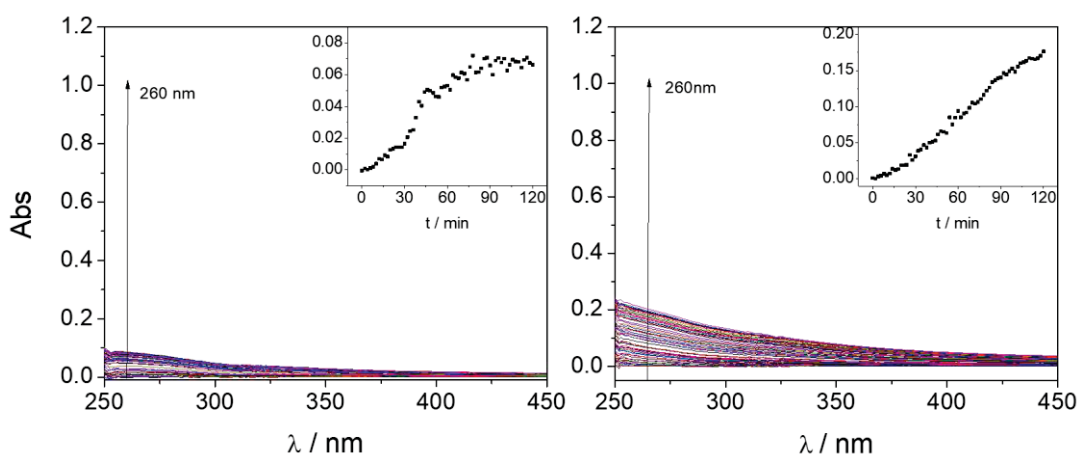
Figura 9: Espectros de UV-Vis para cápsula CP/BTA10 sob aplicação de potencial positivo (+0,3 V)



### 2.2 $E = -0,5$ V (Reduzido)

Para a aplicação de potencial negativo e consequente redução da parede de PPy nas cápsulas CP/BTA10 foram obtidos os dois espectros apresentados a seguir.

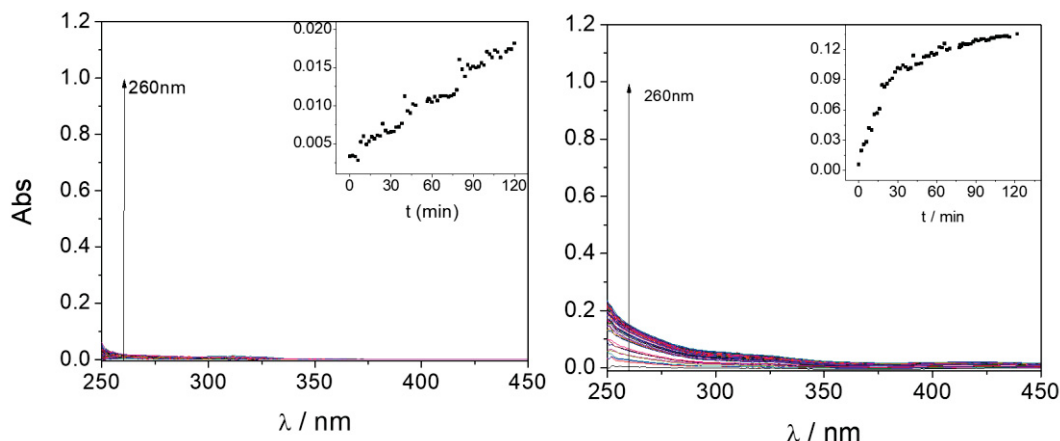
Figura 10: Espectros de UV-Vis para cápsula CP/BTA10 sob aplicação de potencial negativo (-0,5 V)



### 2.3 OCP

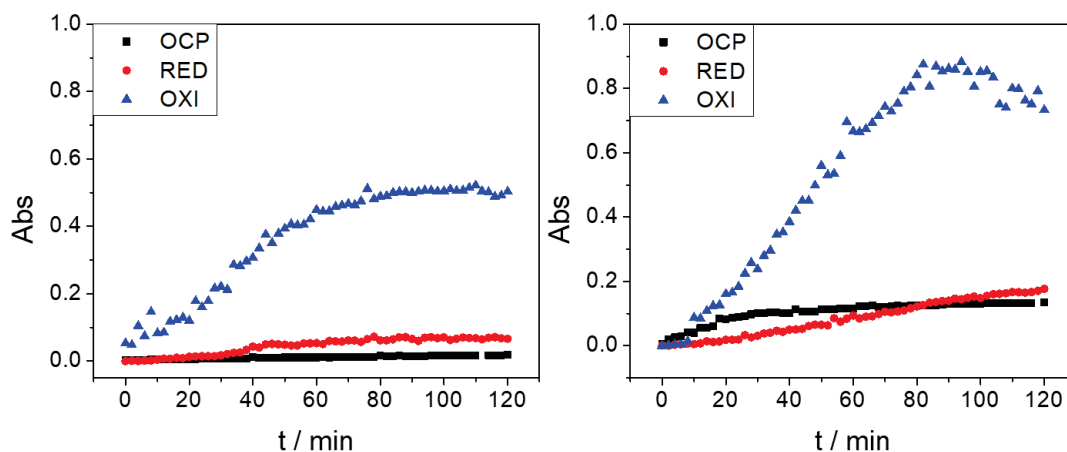
Para o potencial de circuito aberto, ou potencial de equilíbrio do sistema estudado, que se manteve em torno de 0,1V, nas cápsulas CP/BTA10 foram obtidos os dois espectros apresentados a seguir.

Figura 11: Espectros de UV-Vis para cápsula CP/BTA10 sob aplicação de potencial de circuito aberto



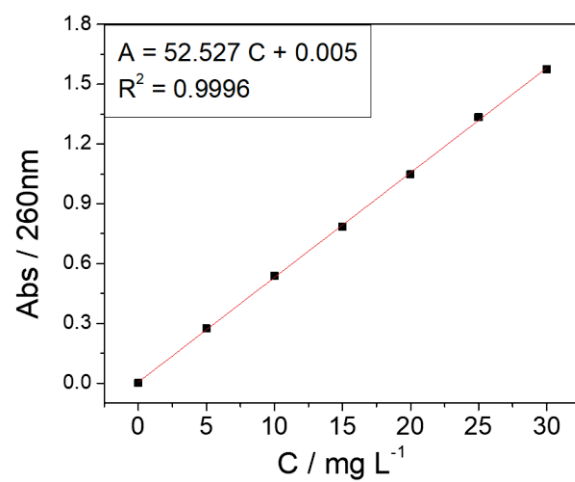
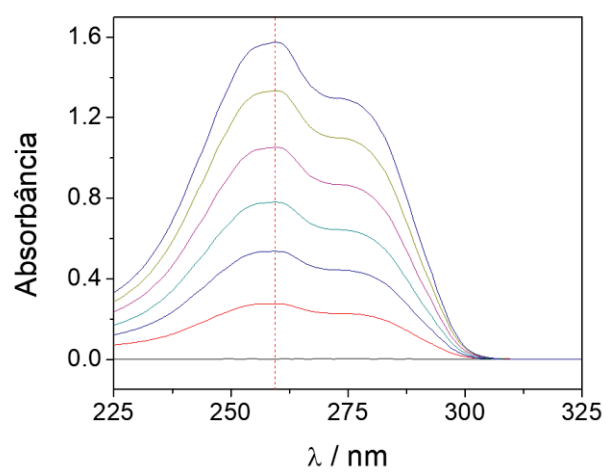
Os resultados das duplicadas podem ser comparados nos gráficos a seguir.

Figura 12: Comportamentos de liberação para as cápsulas CP/BTA10.



Nesse caso, da mesma forma que para as cápsulas CP/BTA5, os valores obtidos de absorvância são distintos para os dois experimentos executados, porém fica claro que o comportamento de liberação é o mesmo, apresentando uma quantidade muito maior de benzotriazol liberada quando o polímero está em seu estado oxidado.

Para o cálculo de concentrações liberadas, foi feita uma curva de calibração da absorção do benzotriazol no UV-Vis. Para isso, preparou-se soluções padrão de benzotriazol nas concentrações de 5 mg L<sup>-1</sup>, 10 mg L<sup>-1</sup>, 15 mg L<sup>-1</sup>, 20 mg L<sup>-1</sup>, 25 mg L<sup>-1</sup>, e 30 mg L<sup>-1</sup>. A seguir são apresentados os gráficos obtidos para as absorvâncias em cada concentração, bem como o ajuste realizado para o cálculo das concentrações.

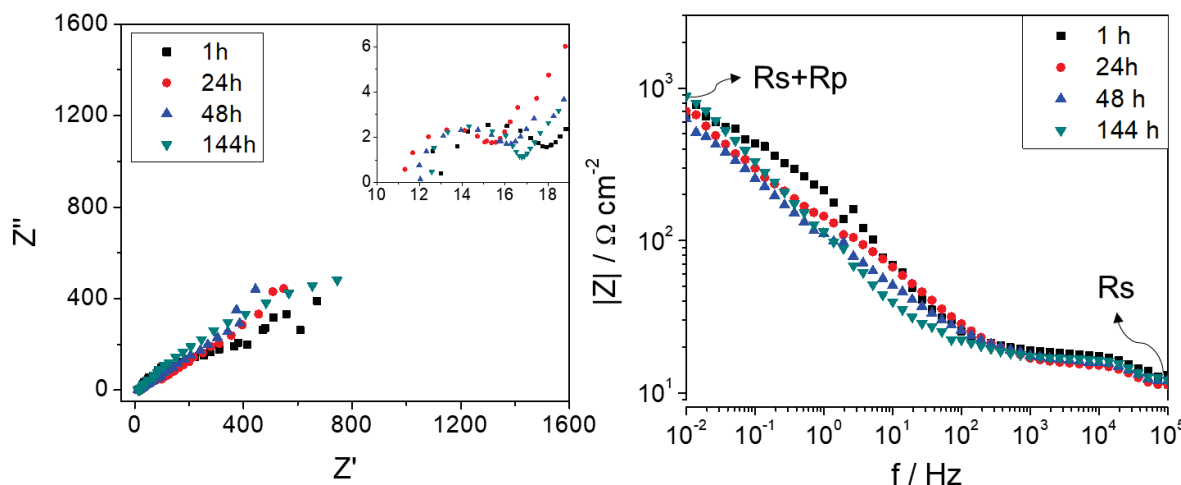


### APÊNDICE 3 – GRÁFICOS ADICIONAIS DE IMPEDÂNCIA

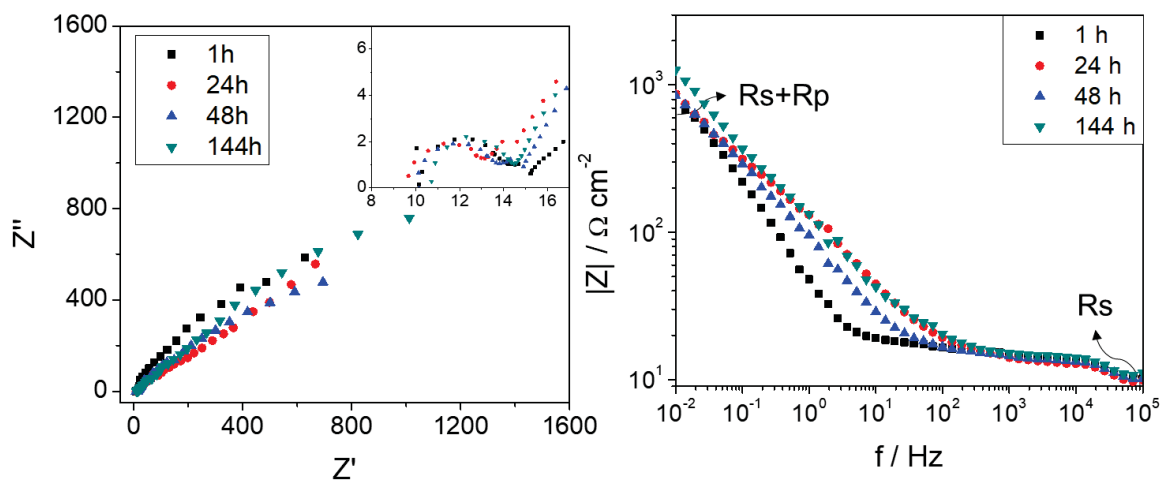
A seguir são apresentados todos os gráficos obtidos a partir do estudo de impedância. Inicialmente apresenta-se uma comparação dos gráficos de Nyquist e Bode para cada uma das amostras analisadas. Em seguida, mostra-se a comparação das três amostras para cada tempo estudado.

#### 1. Comparação Nyquist x Bode

##### 1.1 Metal não recoberto

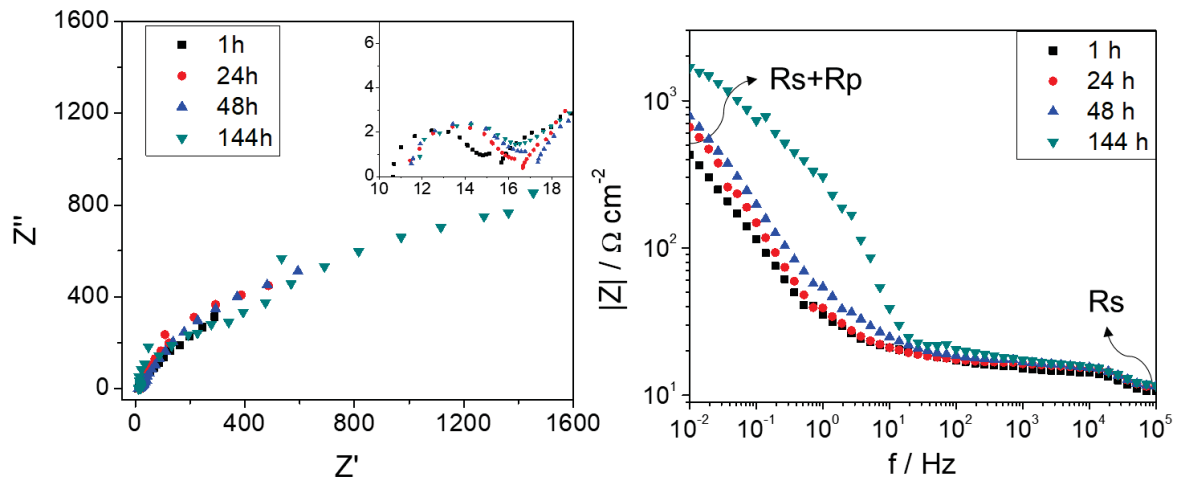


##### 1.2 Metal recoberto com filme de PPy



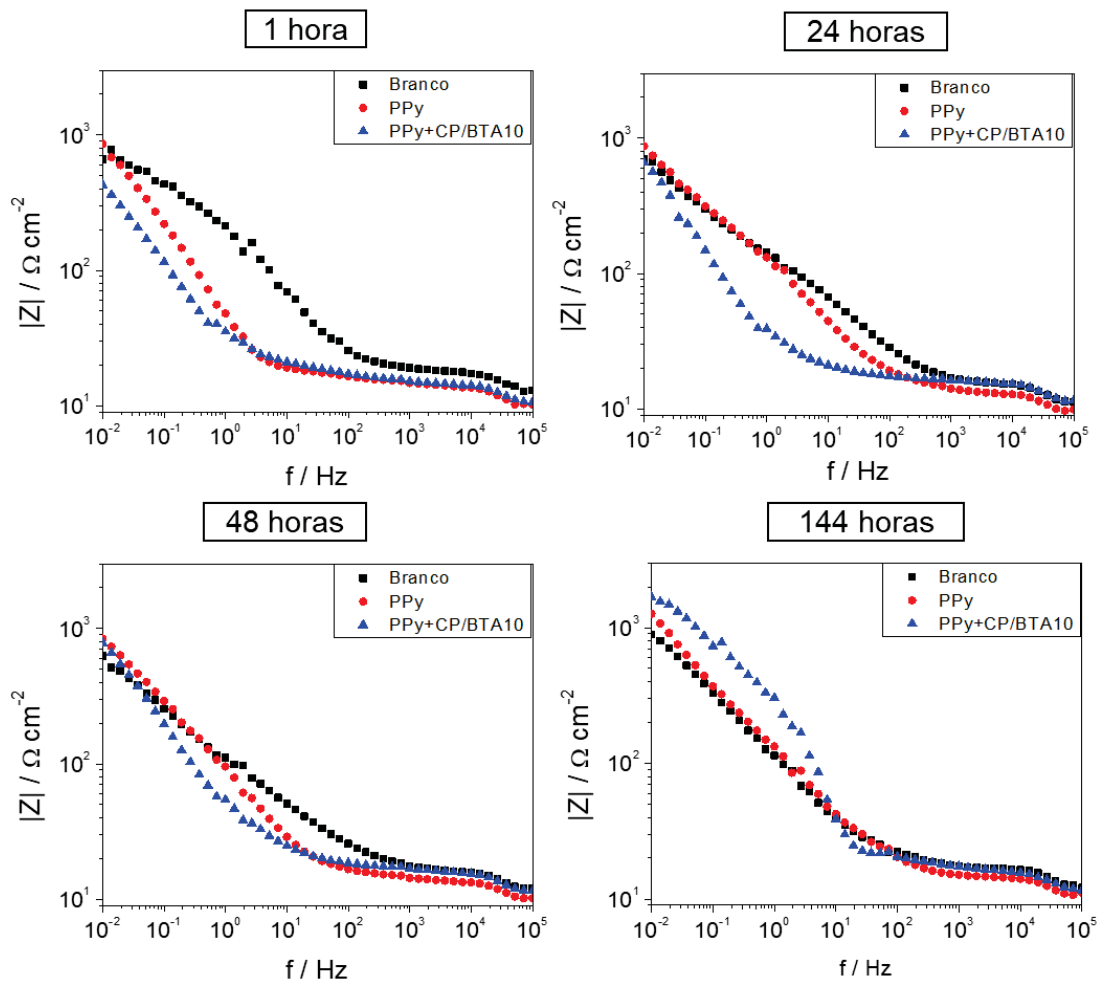


### 1.3 Metal recoberto com filme PPy-CP/BTA10



## 2. Comparação entre as três amostras para cada tempo.

### 2.1 Bode



## 2.2 Nyquist

